



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II)

Author: Iwona Nawrot

Citation style: Nawrot Iwona. (2015). Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II). Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Instytut Chemii

Rozprawa doktorska

**Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych
i supramolekularnych związków kadmu(II)**

mgr Iwona Nawrot

Promotor:

Prof. dr hab. Barbara Machura

Katowice 2015

Składam serdeczne podziękowania
Pani prof. dr hab. Barbarze Machurze,
za wskazanie interesującej ścieżki naukowej,
za poświęcony mi czas, cierpliwość,
oraz nieocenione wsparcie merytoryczne.
Dziękuję za uwagi i rady bez których moja
praca nie przybrałaby takiego kształtu

Pracę dedykuję moim rodzicom i Markowi
z podziękowaniem za nieustanną motywację
oraz wsparcie.

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów	5
1.WSTĘP	11
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. Od kompleksów wernerowskich do supramolekularnych związków koordynacyjnych i polimerów koordynacyjnych	13
2.2. Polimery koordynacyjne, sieci metaloorganiczne a organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe	23
2.3. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe kadmu(II) z łącznikami SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, N_3^-	32
2.3.1. Dimery i polimery koordynacyjne kadmu(II) z łącznikami N_3^-	33
2.3.2. Dimery i polimery koordynacyjne kadmu(II) z łącznikami $\text{N}(\text{CN})_2^-$	50
2.3.3. Dimery i polimery koordynacyjne kadmu(II) z łącznikami SCN^-	60
3. CEL PRACY	75
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	76
4.1. Charakterystyka odczynników chemicznych wykorzystanych do syntezy związków koordynacyjnych kadmu(II) i w badaniach spektroskopowych	76
4.2. Synteza związków koordynacyjnych kadmu(II)	76
4.3. Metody analizy związków koordynacyjnych kadmu	79
4.3.1. Badania strukturalne	79
4.3.2. Badania spektroskopowe	80
4.3.3. Analiza termiczna	81
4.3.4. Obliczenia teoretyczne	81
5. PREZENTACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH.....	82
5.1. Synteza związków koordynacyjnych kadmu(II)	82
5.2. Struktura, spektroskopia i właściwości termiczne związków koordynacyjnych kadmu(II)	90
5.2.1. Związki koordynacyjne kadmu(II) z chinazoliną (<i>Qnz</i>) i ftalazyną (<i>Ptz</i>).	90
5.2.2. Związki koordynacyjne kadmu(II) z 2,2';6',2"-terpirydyną (<i>terpy</i>) oraz 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną (<i>tppz</i>).	108
5.2.3. Związki koordynacyjne kadmu(II) z 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyną (<i>tptz</i>).	136
5.2.4. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandem 4,5-diazofluoren-9-on (<i>dafone</i>).. ..	149
5.2.5. Związki koordynacyjne kadmu(II) z 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolem (<i>apbim</i>).	156

5.2.6. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandem 2-benzoilpirydyną (<i>bopy</i>).....	179
5.2.7. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandem 2,2'-dipirydyloketonem (<i>py₂CO</i>).....	185
6. PODSUMOWANIE.....	208
7. LITERATURA	214
8. ŻYCIORYS I DOROBK NAUKOWY.	222

Wykaz skrótów

<i>bpfd</i>	N,N'-(bis(pirydyna-2-ylo)formylideno)etan-1,2-diamina
<i>2,6-AQDS</i>	2,6-disulfonoantrachinon
<i>phen</i>	1,10-fenantrolina
<i>pmtz(-)</i>	5-(pirymidylo)tetrazol
<i>pytz</i>	4-(pirydyna-4-ylo)-1,2,4-triazol
<i>Dhbq</i>	dihydroksybenzochinon
<i>hfac</i>	heksafluoroacetyloaceton
<i>NIT-2thien</i>	Tlenek 2-(2'-tienylo)-4,4,5,5-tetrametylo-imidazolino-1-oksylu)
<i>BDC</i>	kwask benzeno-1,4-dikarboksylowy
<i>api</i>	1-(3-amino)propyloimidazol
<i>TPT</i>	1,2,3,4-tetra(4-pirydylo)tiofen
<i>Cltpy</i>	4-chloro-2,2':6',2''-terpirydyna
<i>pyterpy</i>	4'-(2-pyridylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
<i>terpy</i>	2,2':6',2''-terpirydyna
<i>bedmpza</i>	bis(2-(3,5-dimetylo-1H-pirazol-1-ylo)etylo)amina
<i>MeDPA</i>	bis(2-metylopirydylo)metyloamina
<i>bpbd</i>	N, N'-(bis(pirydyna-2-ylo)bezylideno)butan-1,4-diamina
<i>ispyeth</i>	N-izopropylo-N'-(1-pirydyna-2-yloetylideno)etan-1,2-diamina
<i>1,4,7-tcyc</i>	1,4,7-Triazacyklononan
<i>DEEA</i>	N,N-dietylo-N'-(1-pirydylometylideno)etan-1,2-diamina
<i>IPEA</i>	N-izopropylo-N'-(1-pirydylometylideno)etan-1,2-diamina
<i>DMPA</i>	N,N-dimetylo-N'-(1-pirydylometylideno)-propan-1,3-diamina
<i>bdpp</i>	1,3-bis(3',5'-dimetylopirazol-1'-ylo)propan
<i>bpbe</i>	N,N'-(bis(pirydyna-2-ylo)benzylideno)etan-1,2-diamina
<i>3,5-daba</i>	kwask 3,5-diaminobenzoowy
<i>2-pirazcarboxy</i>	kwask 2-pirazynokarboksylowy
<i>4'-tolyl</i>	pirymidyno-2-tiolan
<i>nic</i>	anion kwasu nikotynowego
<i>isonic-N-oxide</i>	N-tlenek kwasu izonikotynowego
<i>picolinato</i>	kwask pikolinowy
<i>2,2'-bipy</i>	2,2'-bipirydyna
<i>HIN</i>	kwask izonikotynowy

<i>nicoacid</i>	kwask nikotynowy
<i>DMA</i>	N,N-dimetyloacetamid
<i>NMP</i>	N-metylopirolidon
<i>DMI</i>	1,3-dimetylo-2-imidazolidon
<i>Btz</i>	1,5-bis(5-tetrazolo)-3-oksapentan
<i>3-(2-pyr1,2,4-triaz)</i>	3-(2-pirydylo)-4,5-bis(4-pirydylo)-1,2,4-triazol
<i>dmatrz</i>	3,5-dimetylo-4-amino-1,2,4-triazol
<i>3-abpt</i>	4-amino-3,5-bis(3-pirydylo)-1,2,4-triazol
<i>μ-4-mtta</i>	5-metylotetrazol
<i>Hmtzb</i>	4-(1H-tetrazolo-5-ylometoksy)benzoesan metylu
<i>3-H2tzba</i>	kwask 3-(tetrazol-5H-ylo)benzoesowy
<i>3-ptz</i>	3-cyjanopirydyna
<i>HTP</i>	4-tetrazolo pirydyna
<i>TMP</i>	3-(1H-tetrazol-5-ylo)metylo)pirydyna
<i>IMI</i>	imidazol
<i>4-OHMepy</i>	4-hydroksymetylopirydyna
<i>3-OHMepy</i>	3-hydroksymetylopirydyna
<i>Phtp</i>	1-fenylo-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylo)propan-1-on
<i>3,5-DMP</i>	3,5-dimetylopirydyna
<i>3-aldpy</i>	aldehyd pirydynowy
<i>4-azpy</i>	4-azydopirydyna
<i>Quz</i>	chinazolina
<i>DAT</i>	1,5-diaminotetrazol
<i>4-acetylpyr</i>	4-acetylopirydyna
<i>3-acetylpyr</i>	3-acetylopirydyna
<i>3-methpyr-</i>	3- metylopirydyna
<i>4-methpyr</i>	4- metylopirydyna
<i>2-methpyr</i>	2- metylopirydyna
<i>4-ethylpyr</i>	4-Etylopirydyna
<i>3-Bromopyr</i>	3-bromopirydyna
<i>4-Brpy</i>	4-bromopirydyna
<i>3-Chloropyr</i>	3-chloropirydyna
<i>4-Clpy</i>	4-chloropirydyna
<i>Pp</i>	3-metylo-(2-pirydylo)(pirazol-1-ylo)benzen

<i>Dmpn</i>	N,N-dimetylo-1,3-diaminopropan
<i>HaaiEt</i>	1-Etylo-2-(fenylazo)imidazol
<i>H2biim</i>	2,2'-bisimidazol
<i>8-aminoql</i>	8-aminochinolina
<i>DMP</i>	2-metylo(3,5-dimethlopirazol-1-ylo)pirydyna
<i>(Et3en)</i>	N,N,N'-trietyloetylenodiamina
<i>(Me3en)</i>	N,N,N'-trimetyloetylenodiamina
<i>dmen</i>	N,N-dimetyloetylenodiamina
<i>deen</i>	N,N-dietyloetylenodiamina
<i>bpamd</i>	1,4-bis(2-pirydylo)-1-amino-4-metylo-2,3-diaza-1,3-butadien
<i>bpab</i>	1,4-bis(2-pirydylo)-2,3-diaza-1,3-butadien
<i>apda</i>	N-(2-aminoetylo)piperazyno-1,4-dietyloamina
<i>pad</i>	1,4-bis(2-pirydylo)-1-amino-2,3-diaza-1,3-butadien
<i>ppad</i>	1-(2-pirydylo)-4-(2-pirazylo)-4-amino-1-metylo-2,3-diaza-1,3-butadien
<i>bphx</i>	2,5-bis(2-pirydylo)-3,4-diaza-2,4-heksadien
<i>Bpym</i>	2,2'-Bipirymidyna
<i>TPT</i>	1,2,3,4-tetra(4-pirydylo)tiofen
<i>bpmi</i>	1-(benzotriazolo-1-metylo)-2-propyloimidazol
<i>btp</i>	1,3-bis(1,2,4-triazol-1-ylo)propan
<i>4,4'-oda</i>	4,4'-oksydianilina
<i>C4BIIm</i>	1,4-bis(benzimidazolylo)butan
<i>4Mepym</i>	4-metylopirymidyna
<i>3-ampy</i>	3-aminopirydyna
<i>bime</i>	1,2-bis(imidazol-1-ylo)etan
<i>bimb</i>	1,4-bis(imidazol-1-ylo)butan
<i>dmpz</i>	2,5-dimetylopirazyna
<i>Menic</i>	nikotynian metylu
<i>Bpda</i>	N,N,-(bis(pirydyna-2-ylo)benzylideno)propan-1,3-diamina
<i>tptz</i>	2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna
<i>tren</i>	tris(2-aminoetylo)amina
<i>qpea</i>	N,N'-bis(3-aminopropylo)etan-1,2-diamina
<i>py</i>	pirydyna
<i>ABN</i>	aminobenzonitryl
<i>3-Bzpy</i>	3-benzoilopirydyna

4-py-3-yl-ltriaz	4-(pirydyna-3-ylo)-1,2,4-triazol
4-Cyhydrazide	4-cyjanobenzylideno hydrazyl kwasu nikotynowego
4-aminobenz	kwas 4-Aminobenzoowy
4,7-phen	4,7-fenantrolina
quin	chinoksalina
AM-benzim	2-aminobenzimidazol
(Mim)	1-metyloimidazol
Isonic	amid kwasu izonikotynowego
nicamid	amid kwasu nikotynowego
bim	benzimidazol
4-cypy	4-cyjanopirydyna
3,5-dmtpyr	3,5-dimetylo-1-(2'-pirydylo)pirazol
deo-1,10-phen	2,9-dietoksy-1,10-fenantrolina
ampy	2-aminometylopirydyna
aepy	2-aminoetylopirydyna
pyrbuta	1-(2-pirydylo)-4-(2-pirazylo)-4-amino-2,3-diaza-1,3-butadien
1-pyrmethbuta	1-(2-pirydylo)-4-(2-pirazylo)-4-amino-1-metylo-2,3-diaza-1,3-butadien
dipm	bis(pirymidyna-2-ylo)amina
bim	1,2-bis(imidazol-1-ylo)etan
bpp	1,3-bis(4'pirydylo)propan
3-bpo	2,5-bis(3-pirydylo)-1,3,4-oksadiazol
4-bpo	2,5-bis(4-pirydylo)-1,3,4-oksadiazol
btb	1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylo)butan
hmt	heksametylenotetramine
BPMP	N,N'-bis-(metylo pirydyna-4-ylo) piperazyna
btp	1,3-bis(1,2,4-triazol-1-ylo)propan
trad	4-(adamantan-1-ylo)-1,2,4-triazol
(4,4'-bpp)	2,2'-bis(4-pirydylo)metylenokso-1,1'-bifenylen
dps	siarczek 4,4'-dipirydyłu
dadpm	diaminodifenylometan
bimb	1,4-bis(imidazol-1-ylo)butan
3,4-pyrtriaz	3,4-bis(2-pirydylo)-5-(3-pirydylo)-1,2,4-triazol
ttmb	1,3,5-tris(1,2,4-triazol-1-ylometylo)-2,4,6-trimetylobenzen
N,N'pyrbenztriam	N,N'-(bis-(pirydyna-2-ylo)benzylideno)dietylenotriamina

<i>1-(2-pyr)ethetha</i>	2-morfolino- <i>N</i> -[1-(2-pirydylo)etylideno]etanamina
<i>diethpyrbenzamine</i>	N,N-dietylo-(pirydyna-2-ylo)benzylideno)etan-1,2-diamina]
<i>dmphy</i>	N-(4,6-dimetylopirymidyna-2-ylo)-N'-(1-pirydyna-2-ylo-etylideno)-hydrazyna
<i>dmpyrmehy</i>	N-(4,6-dimetylo-pirydyna-2-ylo)-N'-(pirydyna-2-ylo)metylenohydrazyna
<i>ttpy</i>	4'-tolilo-2,2':6',2''-terpirydyna
<i>dmpp</i>	3,5-(dimetylopirazolylo)pirydyna
<i>pyrbenzdihydra</i>	N,N'-bis[1-(pirydyna-2-ylo)ethylideno]benzylodihydrazon
<i>PYCA</i>	aldehyd-2-pirydynokarboksylowy
<i>2-methbenz</i>	2-metylobenzimidazol
<i>1,2,4-trz</i>	1,2,4-triazol
<i>Benzamine</i>	dibenzyloamina
<i>2-Clpyr</i>	2-chloropirazyna
<i>2-Cltriazpyr</i>	2-chloro-6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylo)pirydyna
<i>3,4-triaz-malonitr</i>	[(E)-2-(3-(4-(1H-1,2,4-triazol-1-ylo)strylo)-5,5-dimetylocykloheksylo-2-enylideno)malononitryl]
<i>3-Hpya</i>	kwasy 3-pirydynoakrylowe
<i>tran-sstyr-pyr</i>	trans-4-[4'-(N-metylo-N-hydroksyetylo)amino]strylo pirydyna
<i>(4-py-pzH)</i>	4-(4-pyridylo)pirazol
<i>hydroxybenzah</i>	N'-(2-hydroksybenzoilo)hydrazyn kwasu izonikotynowego
<i>3-tertbut</i>	3-(tert-butylo)pirydyna
<i>4-tertbut</i>	4-(tert-butylo)pirydyna
<i>tntp</i>	trimetylo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirymidyna
<i>2-amnthz</i>	2-aminotiazol
<i>2-methan</i>	2-metoksyanilina
<i>9,10-dcantracen</i>	9,10-dichloroantracen
<i>triazpyr</i>	2-(1H-1,2,3-triazol-1-ylo)pirazyna
<i>dabco</i>	1,4-diazabicyklo[2,2,2]octan
<i>tmen</i>	N, N N',N'-tetrametyloetylenodiamina
<i>me₂tn</i>	N,N'-dimetylo-1,3-propylenodiamina
<i>PDPT</i>	3-(2-pirydylo)-5,6-difenylo-1,2,4-triazyna
<i>methpyrethamine</i>	N-metylo-N'-(1-pirydyn-2-ylometylideno)ethano-1,2-diamina
<i>1,2-propamine</i>	1,2-propylenodiamina
<i>tpnda</i>	N,N,N',N'-tetrakis(2-pirydylo)-2,6-pirydynodiamina

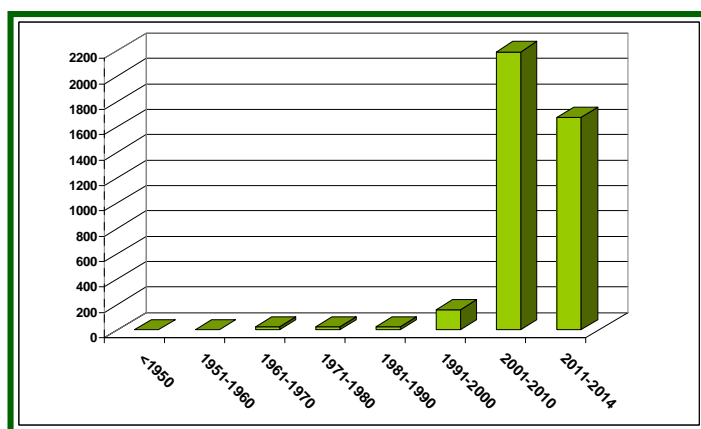
<i>pyrbenzamine</i>	N,N'-(bis(pirydyna-2-ylo)benzylideno)-1,4-butandiamina
<i>trad</i>	4-(adamantan-1-ylo)-1,2,4-triazol
<i>deatrz</i>	3,5-dietylo-4-amino-1,2,4-triazol
<i>dtmp</i>	1,6-bis(triazol-1-ylo-metylo)-4-metylo-fenol
<i>dtcp</i>	1,6-bis(triazol-1-ylo-metylo)-4-chloro-fenol
<i>pyr</i>	pirazyna
<i>bta</i>	1,2-di(4H-1,2,4-triazol-4-ylo)diazen
<i>1,4pyrbenz</i>	1,4-bis(pirydazyna-4-ylo)benzen
<i>pyrinaphimid</i>	N,N'-bis(4-pirydylo-metylo)-naftalenodiimid
<i>1,4-imidbut</i>	1,4-bis(<i>N</i> -imidazolilo)butan
<i>(p-XBPZ)</i>	N,N'-p-fenilenodimetylenobis(pirazol)
<i>urotrop</i>	urotropina
<i>1,2,4-triazole</i>	4,4'-bis(1,2,4-triazol)
<i>pyrid</i>	pirydazyna
<i>dmtrz</i>	3,5-dimetylo-1,2,4-triazol
<i>bpa</i>	bis(4-pirydylo)amina
<i>2-methylpyraz</i>	2-metylopirazyna
<i>4-pyrmethaminotriaz</i>	4-(pirydyna-4-ylo)metylenoamino-1,2,4-triazol
<i>2-ametham</i>	2-aminoetyloamina
<i>ben</i>	bis(2-aminoetylo)amina
<i>4-pyrmethamtr</i>	4-(pirydyna-2-ylo)metylenoamino-1,2,4-triazol
<i>2-amethpropam</i>	2-aminoetylo(3-aminopropylo)amina
<i>medien</i>	N,N-bis(2-aminoetylo)metyloamina
<i>dien</i>	dietylenotriamina
<i>bpda</i>	N,N'-bis(2-aminoetylo)piperazyno-1,4-dietyloamine
<i>tmb</i>	1,3,5-tris((1H-1,2,4-triazol-1-ylo)metylo)benzen 4,4'-bipyridine
<i>Empt</i>	3-etylo-4-(3-metylofenylo)-5-(2-pirydylo)-1,2,4-triazol
<i>Meepmqa</i>	2-methylochinolilo-2(etylo-2-pirydylo)-metyloamina

1.WSTĘP

Kadm został odkryty w 1817 roku przez niemieckiego chemika Friedricha Strohmeyera. W środowisku naturalnym występuje razem z rudami cynku, ołowiu czy miedzi, w formie połączeń z tlenem, siarczków lub węglanów. Szacuje się że w skorupie ziemskiej jest go około 0,1-0,2mg/kg, a roczne wydobycie kadmu na świecie szacuje się na około 20 000 ton. Znane są 32 izotopy kadmu, z których 8 jest trwałych. W związkach kadmu głównie występuje +2 stopniu utlenienia [1,2,3]. Po raz pierwszy kadmu w postaci występującego naturalnie CdS został wykorzystany w 1850 roku jako pigment malarski. Na początku 1900 roku niewielkie ilości kadmu dodawano do plomb dentystycznych, natomiast podczas I wojny Światowej wykorzystywany był jako substytut cyny [1].

Obecnie kadmu i jego związki znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu pomimo, że są zaliczane do substancji toksycznych. Są wykorzystywane do produkcji baterii Ni-Cd (83%), pigmentów (8%) oraz powłok galwanicznych (7%), półprzewodników (0,8%), jak również znajdują zastosowanie jako stabilizatory plastiku (1,2%). Szczególnie pożądane są w przemyśle lotniczym, samochodowym czy do produkcji sprzętu wojskowego [1]. Korzystne właściwości fizykochemiczne, w tym duża odporność na korozję, niska temperatura topnienia, duża plastyczność oraz wysoka przewodność cieplna i elektryczna powodują, że pomimo toksyczności kadmu i jego związki nie znalazły w wielu gałęziach przemysłu atrakcyjnych zamienników. Gorsze substytuty o skróconym czasie działania w rezultacie przyczyniłyby się jedynie do zwiększenia objętości odpadów [1-4].

W dwóch ostatnich dekadach zaobserwowano wyraźny wzrost zainteresowania syntezą i fizykochemią polimerów koordynacyjnych kadmu(II), czego dowodem jest wciąż rosnąca liczba doniesień literaturowych (schemat 1).



Schemat 1. Liczba publikacji w latach 1965-2014 dla hasła "cadmium coordination polymer" w bazie Science Direct.

Polimery koordynacyjne kadmu(II) wyróżniają się często dużą stabilnością termiczną i słabą rozpuszczalnością w wodzie. Gwarantuje to mniejszą, a nawet znikomą toksyczność tych połączeń, dzięki czemu są alternatywą dla rozwoju nowych technologii. Co ważne, związki te wykazują odmienne właściwości, często dużo bardziej interesujące, od sumy właściwości każdego komponentu z osobna. Właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych są bowiem konsekwencją nałożenia nowych warunków strukturalnych na właściwości prostych i dobrze poznanych prekursorów. Kationy Cd^{2+} , posiadając duży promień jonowy, mogą przyjmować wiele liczb koordynacji (najbardziej znane od 4 do 8), rzadziej 9-12, którym odpowiadają różnorodne geometrie. Stwarza to możliwość otrzymania wielowymiarowych polimerów koordynacyjnych o różnorodnych topologiach, a tym samym o różnych właściwościach [5,6]. Wybór jonu kadmu(II) jako węzła jest szczególnie atrakcyjny ze względu na możliwość korzystnego efektu wzmacniania luminescencji N-heterocyklicznych związków organicznych w rezultacie ich kompleksacji do jonów metali o konfiguracji elektronów walencyjnych d^{10} . Co ważne, wzmocnieniu luminescencji w wyniku kompleksacji może towarzyszyć przesunięcie maksimum emisji, dzięki czemu istnieje możliwość uzyskania materiałów wykazujących zdolności emisyjne w innym zakresie spektralnym niż wyjściowe prekursory [5].

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowałam dotychczasowe wyniki i przedyskutowałam rezultaty swoich badań nad polimerami koordynacyjnymi i supramolekularnymi związkami kadmu(II) konstruowanymi w oparciu o pseudohalogenowe jony azydkowe, dicyjanoamidowe i tiocyjanianowe.

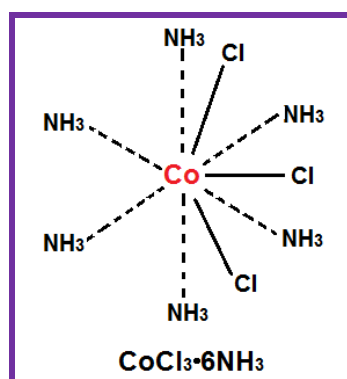
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Od kompleksów wernerowskich do supramolekularnych związków koordynacyjnych i polimerów koordynacyjnych

Za umowny początek chemii koordynacyjnej uznaje się rok 1798 i przypisuje się go pracom francuskiego chemika B. M. Tassaert'a, który zaobserwował powstawanie nowego trwałego związku $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ w wyniku działania wodnym roztworem amoniaku na rudę kobaltu. Odkrycie Tassaert'a było inspiracją dla dalszych prób syntezy oraz badania właściwości związków zwanych odtąd "kompleksowymi" lub "złożonymi". Ich skład i właściwości badano za pomocą metod analitycznych oraz metody przewodnictwa elektrolitycznego ich roztworów. Wprowadzono pierwsze systemy nazewnictwa. Początkowo nomenklatura związków kompleksowych związana była ściśle z nazwiskiem odkrywcy: sól Drecksela, sól Magnusa czy Fischera. Nieco później E. Fremy zaproponował tworzenie nazw w oparciu o podaną w języku łacińskim barwę związku np. dla związków kobaltu o barwie żółtej, w których stosunek molowy kobaltu do amoniaku wynosił 1:6, przyjął nazwę luteosole, z kolei zielone związki kobaltu, zawierające mniej amoniaku (1:4) nazwano praeosolami. Pojawiały się też pierwsze teorie próbujące wyjaśnić powstawanie związków kompleksowych i ich budowę. J. J. Berzelius, wyjaśniając powstawanie amoniaków, założył, że "metal sprzężony z amoniakiem nie traci swojej zdolności do wiązania się z innymi związkami" (1812 rok). Hipoteza ta nie przetrwała jednak długo, a większą popularnością cieszyła się późniejsza koncepcja podana przez T. Grahama. W teorii Grahama (1837 r.) amoniakaty traktowano jako sole amonowe, w których jeden lub więcej atomów wodoru w grupie amonowej został zastąpiony przez atom metalu. Teorię tę rozwinęło następnie kilku badaczy Ch. Gerhardt, A. Wurtz, J. Reiset, C. Boedeker i A. W. Hofmann. Z kolei, teoria łańcuchowa związków kompleksowych oparta na analogii do strukturalnej teorii związków organicznych A. Kekulégo i rozwijana początkowo przez L. W. Blomstranda, a następnie S. M. Jørgensena, zakładała, że w związkach kompleksowych kobaltu(III) z NH_3 i Cl^- , cząsteczki NH_3 łączą się za pomocą atomów azotu w łańcuchy [7,8].

Podwaliny dla rozwoju współczesnej chemii koordynacyjnej położyła stereochemiczna koncepcja budowy związków kompleksowych szwajcarskiego noblisty Alfreda Wernera, uważanego za "ojca chemii koordynacyjnej". Fundamentalnym w badaniach Wernera było wprowadzenie dwóch założeń stanowiących istotę jego koncepcji. Według pierwszego z nich atomy mogą tworzyć związki kompleksowe nawet wówczas, gdy ich zdolność wiążąca jest wyczerpana zgodnie z klasyczną definicją wartościowości. Należy wówczas przyjąć iż obok klasycznej, wartościowości głównej („Hauptvalenz”), występują

również siły wartościowości pobocznej („Nebenvalenz”) [7,9]. Według drugiego z założeń Wernera atomy metalu, które tworzą związki kompleksowe są atomami centralnymi, koordynującymi wokół siebie atomy lub grupy atomów zwane ugandami, a obecnie ligandami. Środki ligandów obsadzają naroża bryły o określonej symetrii, w której środku geometrycznym znajduje się atom centralny. Werner liczbę ligandów wokół atomu koordynacyjnego nazwał "liczbą koordynacyjną". Zgodnie z jego poglądami atom metalu posiadał określoną liczbę wartościowości głównych i pobocznych, z których wartościowość główna może przyłączać tylko jony ujemne, natomiast wartościowość poboczna może wiązać zarówno jony ujemne, jak i obojętne grupy atomów. Owe wartościowości poboczne skierowane są symetrycznie od środka metalu w przestrzeń otaczającą atom centralny. Przykładowo dla atomu metalu o sześciu wartościowościach pobocznych, biegną one w kierunku naroży oktaedru, co schematycznie przedstawiono poniżej (rysunek 1) dla kompleksu $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, gdzie liniami przerywanymi zaznaczono kierunki wartościowości pobocznych, a ciągłymi wartościowości głównych [7,9].



Rysunek 1. Wartościowości główne (linie przerywane) oraz poboczne (linie ciągłe), wg. Wernera, dla kompleksu $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ [7].

Badania A. Wernera wywarły ogromny wpływ na dalszy rozwój chemii koordynacyjnej. Dla współczesnych chemików założenia Wernera są tym bardziej zdumiewające, że miały miejsce w czasach, kiedy eksperyment opierano w głównej mierze na tradycyjnych narzędziach, obserwując kolor, zapach, rozpuszczalność, czy temperaturę topnienia danego związku. Bezpośredniego dowodu na słuszność zaproponowanej przez Wernera koncepcji budowy związków koordynacyjnych dostarczyły dopiero badania rentgenostrukturalne [7,9].

Gwałtowny rozwój metod badawczych w okresie międzywojennym pozwolił wnikać w strukturę i charakter wiązań związków kompleksowych oraz doprowadził do powstania nowych teorii i koncepcji, w tym teorii orbitali molekularnych (1923-1925) czy teorii pola ligandów (1929-1932). W latach 50 XX wieku do analizy związków kompleksowych

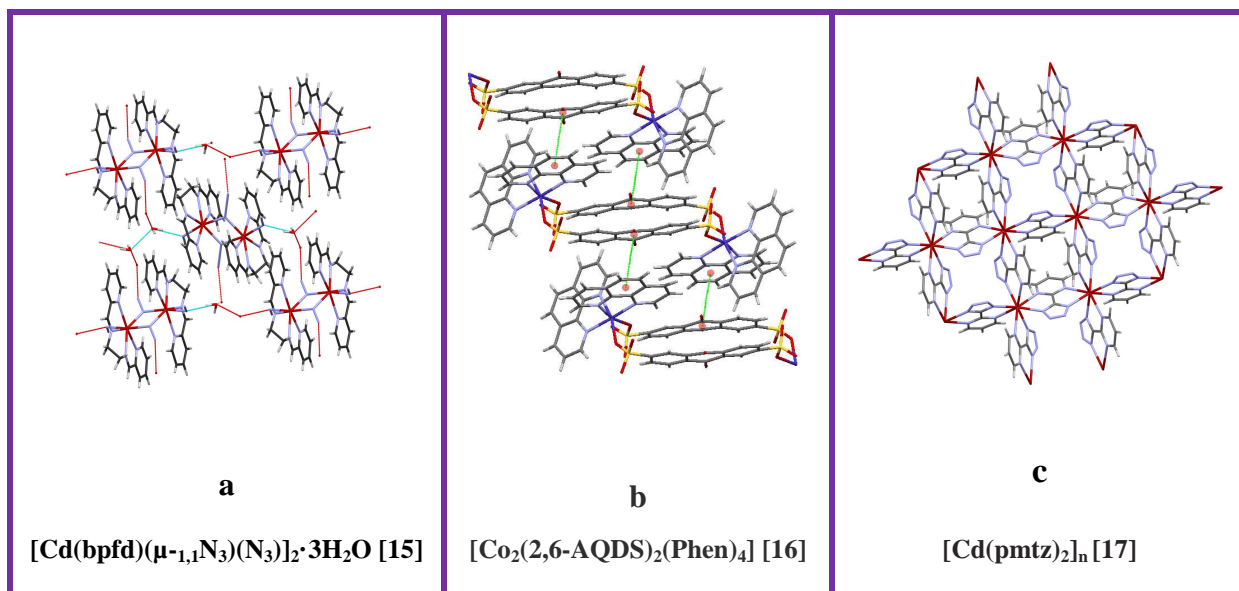
wykorzystywano już szeroki wachlarz metod badawczych, w tym spektroskopię Uv-Vis, IR, jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) czy elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), a w następnej dekadzie doszły do tego spektroskopia Mössbauera, spektroskopia fotoelektronowa, metoda dyspersji skręcalności optycznej czy dichroizmu kołowego. Udoskonalone i skomputeryzowane dyfraktometry rentgenowskie natomiast pozwoliły na dokładne analizy strukturalne nawet bardzo złożonych związków. Oprócz klasycznej chemii koordynacyjnej zaczęła się rozwijać chemia metali na niskich stopniach utlenienia, chemia klastrów, metaloorganiczna czy biokoordynacyjna, zajmująca się między innymi rolą metali przejściowych w układach modelowych o znaczeniu biologicznym, czy związkami o znaczeniu terapeutycznym. Współczesne kierunki rozwoju chemii koordynacyjnej związane są z badaniami mechanizmów reakcji, poszukiwaniem nowych efektywnych katalizatorów, magnetykami, półprzewodnikami molekularnymi, fotochemią, supramolekularnymi związkami koordynacyjnymi czy polimerami koordynacyjnymi [8,9].

W rozwój dwóch ostatnich nurtów badawczych istotny wkład wniosły prace Ch. J. Pedersena, J. M. Lehna oraz D. J. Crama nad związkami makrocyklicznymi, które przyczyniły się do poznania i opisu zjawiska rozpoznania molekularnego (*molecular recognition*) oraz samoorganizacji (*self-assembly*) i autoasocjacji (*auto-association*) [10].

Pojęcie rozpoznania molekularnego dla cząsteczek o znaczeniu biologicznym wprowadził wprawdzie w XIX wieku niemiecki chemik E. Fischer, który zaproponował model wiązania substratu do centrum aktywnego enzymu, zakładając iż enzym i jego substrat są geometrycznie dopasowane w taki sposób, że pasują do siebie idealnie jak klucz i zamek [11]. Enzym stanowi molekularny zamek do którego pasują tylko specyficzne substraty czyli molekularne klucze. J. M. Lehn rozwinął zagadnienie rozpoznania molekularnego, definiując je jako: "energię i informację zawartą w wiązaniu, oraz wybór substratu(ów) przez daną cząsteczkę - receptor". Rozpoznanie molekularne jest możliwe dzięki selektywności tworzenia wiązań międzycząsteczkowych w wyniku "procesów rozpoznawania wzoru przez dobrze zdefiniowane strukturalnie oddziaływania międzycząsteczkowe". Jest to proces dynamiczny, w którym molekula niesie zakodowaną w swojej strukturze informację, która może zostać odczytana przez inną molekulę, posiadającą odpowiednie receptory [10]. Odczytywanie informacji tzn. rozpoznawanie może być poprzez wiele etapów pośrednich, jednakże w efekcie zawsze powstaje nowa molekula z nową zakodowaną wiadomością, która ponownie może zostać odczytana. Wykorzystując złożony proces rozpoznania molekularnego (*molecular recognition*) można „spropokować” molekule do samoorganizacji (*self-assembly*) i autoasocjacji (*auto-association*). tj. samorzutnego, spontanicznego tworzenia

złożonych agregatów cząsteczkowych o zdefiniowanej strukturze i wykazujących odmienne właściwości, często dużo bardziej interesujące, od sumy właściwości każdego komponentu z osobna. W procesie tym ważne jest też odpowiednie dopasowanie „bloków budulcowych”, tak aby otrzymany produkt odznaczał się dużą trwałością termodynamiczną i kinetyczną [10,12,13].

Ze względu na rodzaj oddziaływań powodujących asocjację bloków budulcowych R. Chakrabarty i współpracownicy podzielili procesy samoorganizacji na wywołane przez a) wiązania wodorowe, b) inne oddziaływania niekowalencyjne takie jak: oddziaływania Van der Waalsa, oddziaływania π - π , efekty hydrostatyczne czy siły hydrofobowe oraz c) oddziaływania metal-ligand [14]. Przykładowe struktury związków koordynacyjnych otrzymanych metodą samoorganizacji i „zorganizowanych” poprzez poszczególne typy oddziaływań prezentuje rysunek 2.



Rysunek 2. Przykładowe struktury związków koordynacyjnych otrzymanych metodą samoorganizacji i „zorganizowanych” poprzez a) wiązania wodorowe, b) oddziaływania π - π , c) oddziaływania metal-ligand.
















Dla ostatniej z wymienionych grup opisano różne strategie syntezy układów supramolekularnych (ponadcząsteczkowych), z których dwie najważniejsze to "**Directional-bonding strategy (DBA)**"- co w dosłownym tłumaczeniu można rozumieć jako "strategię opartą na silnym wiązaniu kierunkowym" i "**Weak Link Approach (WLA)**", czyli "strategię opartą na słabym wiązaniu" wykorzystującą hemilabilne wiązanie metal-ligand [14,18].

Zgodnie z pierwszą strategią zorganizowane struktury powstają w rezultacie utworzenia silnych zlokalizowanych wiązań metal-ligand pomiędzy akceptorem zawierającym jon metalu z „wolnymi” miejscami koordynacyjnymi (zwanym też często węzłem metalicznym) a donorem będącym najczęściej ligandem organicznym zawierającym co najmniej dwie grupy

funkcyjne, zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych z nieorganicznymi kationami. Strategia ta wymaga stosowania sztywnych akceptorów o ściśle zdefiniowanych kątach pomiędzy wolnymi miejscami koordynacyjnymi oraz sztywnych donorów o ściśle określonej orientacji miejsc donorowych, a wykorzystywane donory i akceptory muszą być komplementarne pod względem liczby i symetrii miejsc wiążących. Finalna architektura produktu zależy także od stosunku stechiometrycznego akceptora do donora. Strategia ta, dzięki wykorzystaniu ligandów o różnorodnej budowie od liniowej po kątową, posiadających dwa lub więcej miejsc wiążących, umożliwia powstanie różnorodnych struktur, w tym płaskich dwurdzeniowych związków makrocyclicznych, molekularnych wielokątów (trójkątów, kwadratów, prostokątów, sześciokątów), wielościanów (np.: bipyramida trygonalna, czworościan, sześcian, dwunastościan foremny) oraz jedno-, dwu- i trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych [14,18,19].

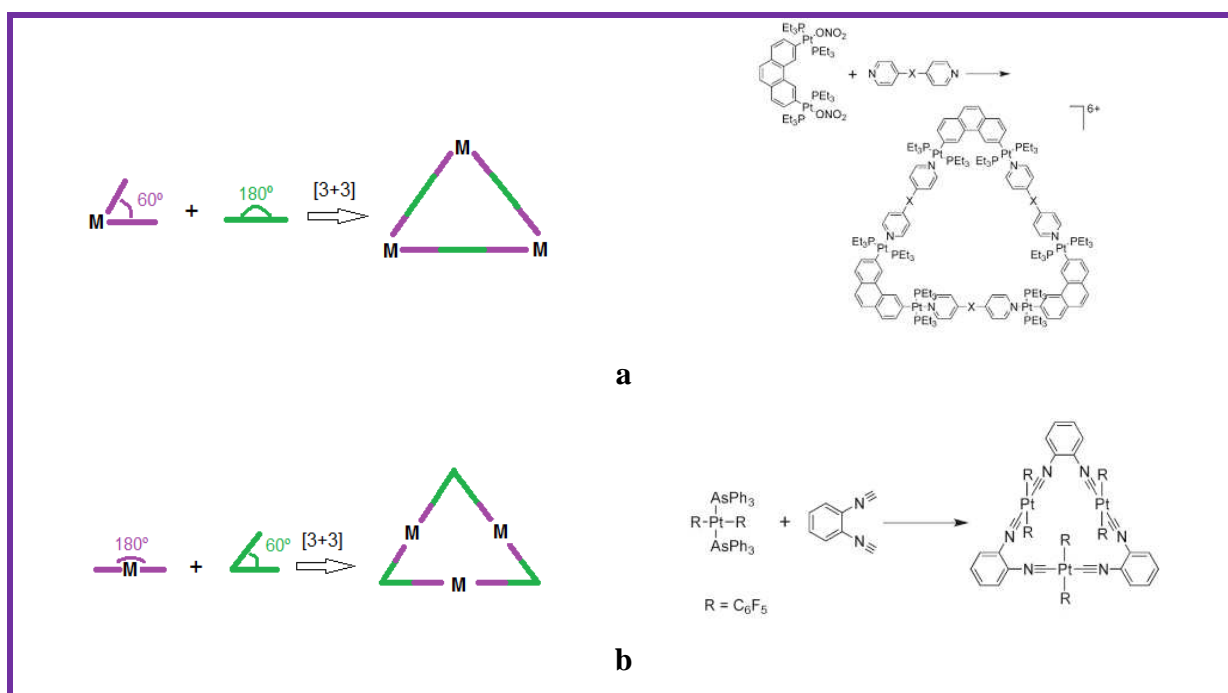
Sposoby otrzymywania związków o budowie wielokątów przy wykorzystaniu strategii DBA prezentuje Tabela 1.

Tabela 1. Sposoby otrzymywania związków o budowie wielokątów przy wykorzystaniu strategii DBA [14,19].

donor \ akceptor	0°	60°	90°	109°	120°	180°
0°						
60°						
90°						
109°						
120°						
180°						

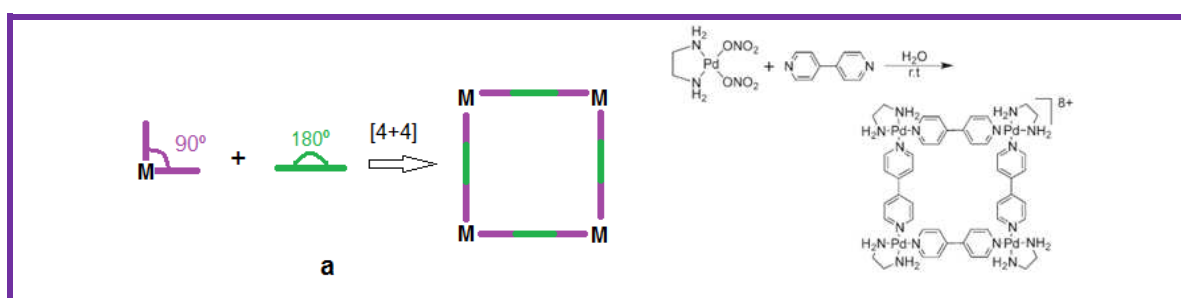
Zgodnie z tą strategią związek o budowie molekularnego trójkąta można otrzymać dwoma sposobami: a) wykorzystując prekursor metalu z dwoma wolnymi miejscami koordynacji ustawionymi względem siebie pod kątem 60° oraz liniowe ligandy z dwoma miejscami donorowymi na przeciwległych końcach, zmieszanych ze sobą w stosunku stechiometrycznym 3:3 lub b) wykorzystując prekursor metalu z dwoma wolnymi miejscami koordynacji ustawionymi względem siebie pod kątem 180° i kątowe ligandy z atomami donorowymi rozmieszczonymi względem siebie pod kątem 60°, zmieszanych w stosunku stechiometrycznym 3:3 [14,18,19].

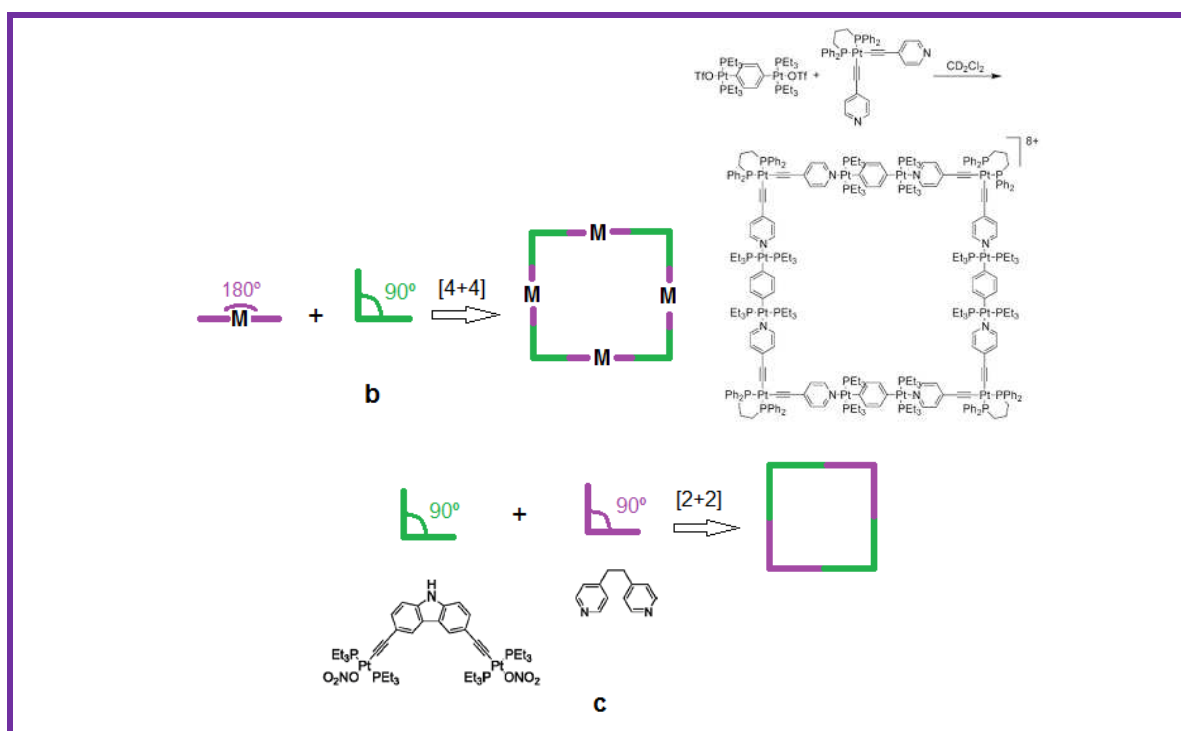
Schemat tworzenia związków o budowie molekularnego trójkąta wraz z przykładowymi związkami koordynacyjnymi tego typu prezentuje rysunek 3.



Rysunek 3. Schemat tworzenia związków o budowie molekularnego trójkąta wraz z przykładowymi związkami koordynacyjnymi tego typu [14,18,19]

Do syntezy związków o budowie kwadratu można zastosować trzy strategie. Pierwsza z nich zakłada wykorzystanie prekursorów metalu z dwoma wolnymi miejscami koordynacji ustawionymi względem siebie pod kątem 90° oraz liniowych ligandów z dwoma miejscami donorowymi na przeciwległych końcach (rysunek 4a). Drugi sposób, opiera się na wykorzystaniu kątowych ligandów z miejscami donorowymi rozmieszczonymi względem siebie pod kątem 90° i prekursorów metali z dwoma wolnymi miejscami koordynacji ustawionymi względem siebie pod kątem 180° (rysunek 4b). W obydwu przypadkach, otrzymanie związku o budowie molekularnego kwadratu wymaga zastosowania czterech jednostek akceptorowych oraz czterech donorowych. Trzeci sposób syntezy związków o budowie molekularnego kwadratu polega na wykorzystaniu czterech jednostek kątowych (dwóch akceptorów i dwóch donorów) z miejscami wiążącymi ustawionymi względem siebie pod kątem 90° (rysunek 4c) [14,18,19].





Rysunek 4. Schemat tworzenia związków o budowie molekularnego trójkąta wraz z przykładami [14,18,19].

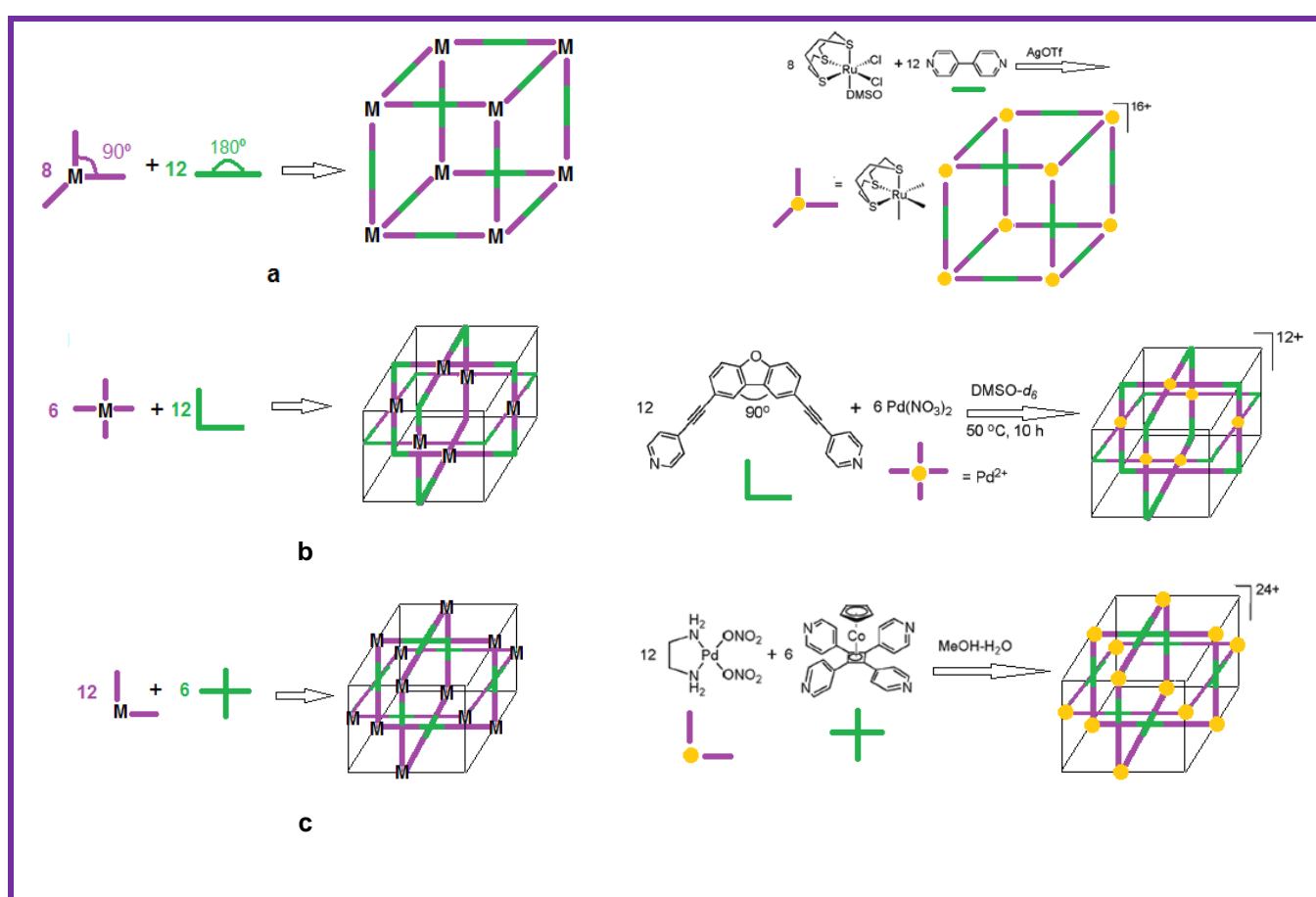
Strategia DBA daje także dobre rezultaty w syntezie związków o budowie wielościanów czy molekularnych klatek, co schematycznie prezentuje tabela 2.

Tabela 2. Sposoby otrzymywania związków o budowie wielościanów przy wykorzystaniu strategii DBA [14,18,19].

	podjednostki tritopowe			
	60°	90°	109°	120°
podjednostki ditopowe	80-90°			
	109°			
	180°			

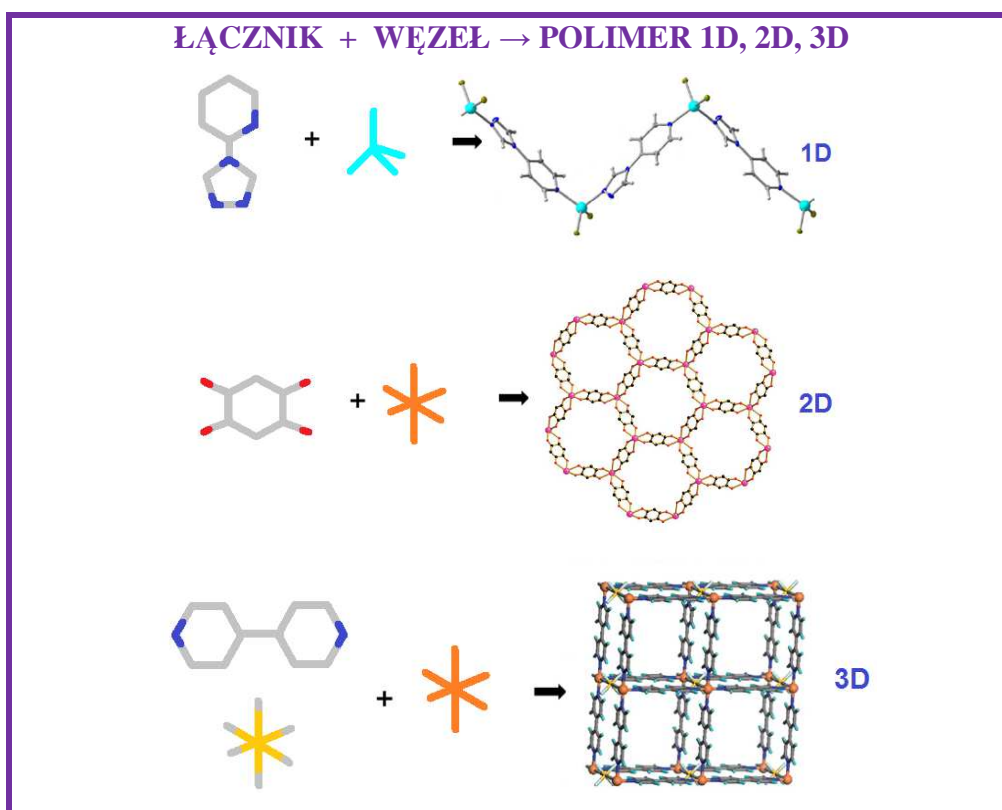
Jak widać z tabeli 2, otrzymanie związków tego typu wymaga stosowania komponentów posiadających większą liczbę miejsc wiążących - donorowych lub akceptorowych. Często do syntezy wykorzystuje się też większą liczbę jednostek budulcowych niż w przypadku syntez prowadzących do związków o budowie molekularnych wielokątów.

Przykładowo, związek o budowie sześcianu można otrzymać trzema sposobami: a) wykorzystując 12 liniowych ligandów posiadających dwa miejsca donorowe ustawione względem siebie pod kątem 180° oraz 8 sztywnych prekursorów metalu z trzema wolnymi miejscami koordynacji ustawionymi względem siebie pod kątem 90° (rysunek 5a); b) wykorzystując 6 prekursorów metalu z czterema wolnymi miejscami koordynacji w narożach kwadratu oraz 12 ligandów kątowych z atomami donorowymi ustawionymi względem siebie pod kątem 90° (rysunek 5b) oraz c) wykorzystując 12 prekursorów metalu z dwoma wolnymi miejscami koordynacji ustawionymi względem siebie pod kątem 90° oraz 6 ligandów z atomami donorowymi ustawionymi w narożach kwadratu (rysunek 5c) [14,18,19].



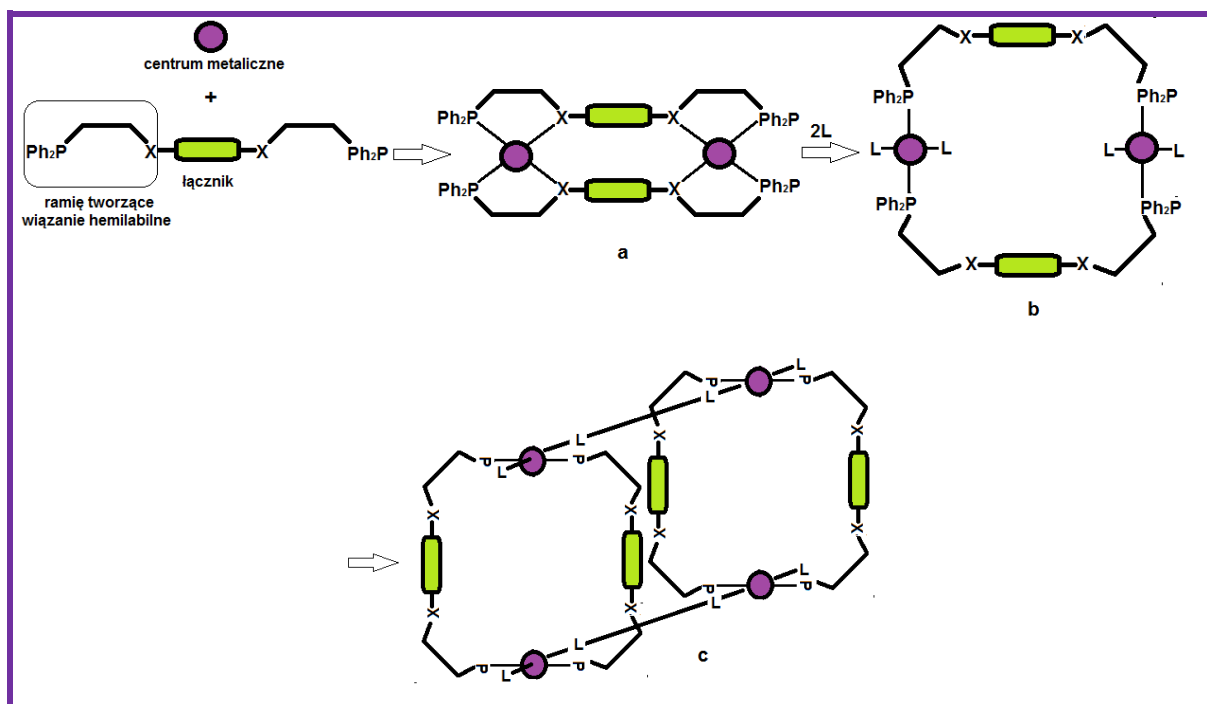
Rysunek 5. Schemat tworzenia związków o budowie sześcianu wraz z przykładami [14,18,19].

Tworzenie przykładowych struktur polimerów koordynacyjnych metodą samoorganizacji opartej na silnym kierunkowym wiązaniu metal-ligand, prowadzące do otrzymania struktur jedno, dwu oraz trójwymiarowych prezentuje rysunek 6. Bardziej szczegółowa dyskusja dotycząca właściwości strukturalnych polimerów koordynacyjnych została zawarta w rozdziale 2.3.



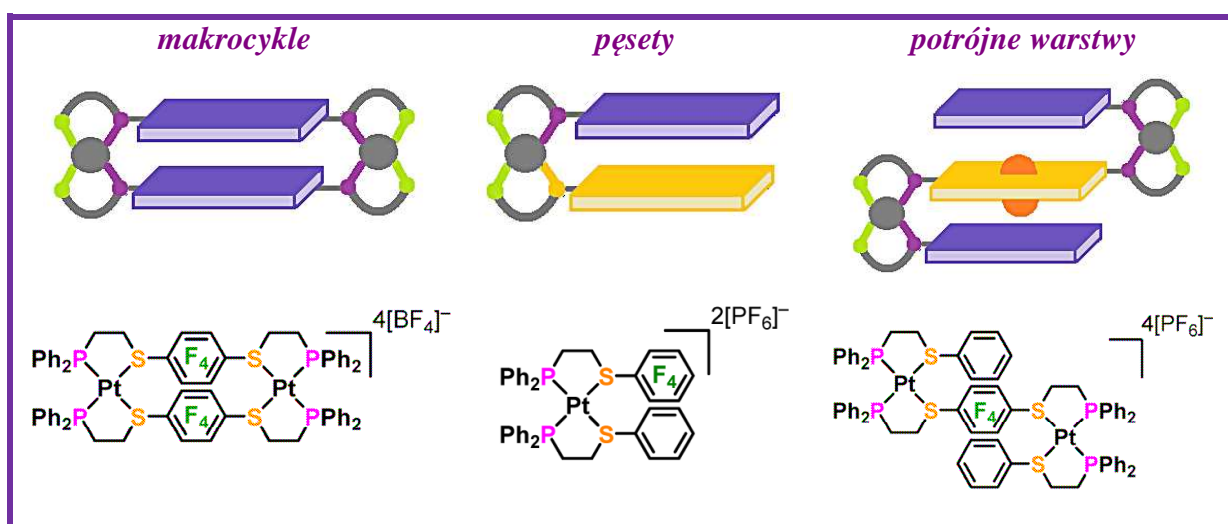
Rysunek 6. Schemat tworzenia przykładowych struktur polimerów koordynacyjnych metodą samoorganizacji opartej na silnym kierunkowym wiązaniu a) jednowymiarowego polimeru $[\text{ZnBr}_2(\text{pytz})]$ [20] b) dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego o strukturze plastra miodu $[\text{La}_2(\text{dmbq})_3] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [21] oraz c) trójwymiarowego polimeru $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipirydyna})_2]\text{SiF}_6$ [22].

Metoda syntezy "*Weak Link Approach (WLA)*", (*strategia słabego wiązania*) schematycznie pokazana na rysunku 7, została opracowana przez Mirkin'a i współpracowników w 1998 roku [18,19,23].



Rysunek 7. Strategia słabego wiązania (WLA) [23].

Strategia ta wymaga obecności mostkowego hemilabilnego liganda koordynującego do każdego centrum metalu (akceptora) w sposób chelatujący i tworzącego z nim jedno silne i jedno słabe wiązanie. Powstały w pierwszym etapie reakcji związek z mostkowym hemolabilnym ligandem skoordynowanym w sposób bidentny (rysunek 7a) nie stanowi finalnej struktury. Po wprowadzeniu do układu reakcyjnego dodatkowych ligandów tworzących z jonem metalu silne wiązanie koordynacyjne dochodzi do rozerwania słabego wiązania i utworzenia finalnej struktury (rysunek 7b). Strategia ta umożliwia otrzymanie różnorodnych struktur, w tym kompleksów makrocyklicznych (*macrocycles*), pęsetowych (*tweezers*), czy potrójnych warstw (*triple-layer*), przedstawionych wraz z przykładami na rysunku 8. Znane są również architektury bardziej skomplikowane, w których cząsteczki makrocykliczne łączą się w strukturę molekularnego cylindra (rysunek 7c) [18,19,23,24].



Rysunek 8. Przykłady struktur otrzymanych za pomocą strategii słabego ogniwa [24].

Tworzenie układów wymagających zmian konformacyjnych, co jest obserwowane w strategii WLA, jest niezmiernie ważne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań np.: podczas tworzenia kompleksów typu gość-gospodarz, otrzymywania nowych sensorów czy też w reakcjach katalitycznych [18,19,23,24].

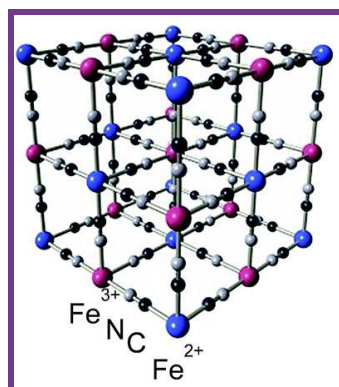
Podsumowując, dzięki zastosowaniu relatywnie prostych i komplementarnych do siebie bloków budulcowych, które w procesie rozpoznania cząsteczkowego samoorganizują się w pożądaną strukturę, stało się możliwym otrzymywanie wielu supramolekularnych związków koordynacyjnych i polimerów koordynacyjnych. Co ważne, związki te wykazującą odmienne właściwości, często dużo bardziej interesujące, od sumy właściwości każdego komponentu z osobna i znajdują szerokie zastosowania: jako selektywne katalizatory (związek kadmu(II) z ligandem 4,4'-bipirydyną znalazł zastosowanie w reakcji

cyjanosililowania imin w warunkach heterogenicznych, które zachodzi z konwersją powyżej 95% już w temperaturze 0° w ciągu godziny [25], kompleks miedzi(I) z 2,6-bis(3,5-dimetylo-1*H*-pirazolo-1-yl)pirydyną i kompleksy Co(II) i Ni(II) z ligandami zawierającymi grupę tetrapirydynową w reakcjach polimeryzacji metakrylanu metylu, oligomeryzacji etylenu i epoksydacji olefin [26], materiały luminescencyjne ($\{[\text{Tb}(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ i $\{[\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(4,4'\text{-bipirydyna})]\}_n$, wykazujące emisję w zakresie barwy zielonej) [27], sensory (supramolekularne połączenia cynku selektywne w stosunku do wybranych anionów lub aminokwasów) [28], fluorescencyjne biosensory (kompleksy Ru(II) znajdujące zastosowanie w luminescencyjnym oznaczaniu tlenu) [29], jako barwniki w ogniwach fotochemicznych (*DSSCs Dye-Sensitized Solar Cells*) [30], w optoelektronice do produkcji diod typu OLED oraz medycynie (supramolekularne kompleksy Ir(III) wykorzystywane w obrazowaniu komórek nowotworowych) [31]. Znana jest też szeroka gama związków o właściwościach porowatych wykorzystywanych do adsorpcji gazów, w tym (MOF-5) [32] stosowany do adsorpcji wodoru czy trójwymiarowy polimer koordynacyjny $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bipirydyna})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ wykazujący zdolność do adsorpcji metanu [33]. Polimery koordynacyjne znalazły również zastosowanie jako materiały przewodzące i półprzewodzące ($[\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3\text{S})_4]_n$) [34] czy też jako magnesy molekularne (jednowymiarowy polimer $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-2thien})]_n$) [35].

2.2. Polimery koordynacyjne, sieci metaloorganiczne a organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe

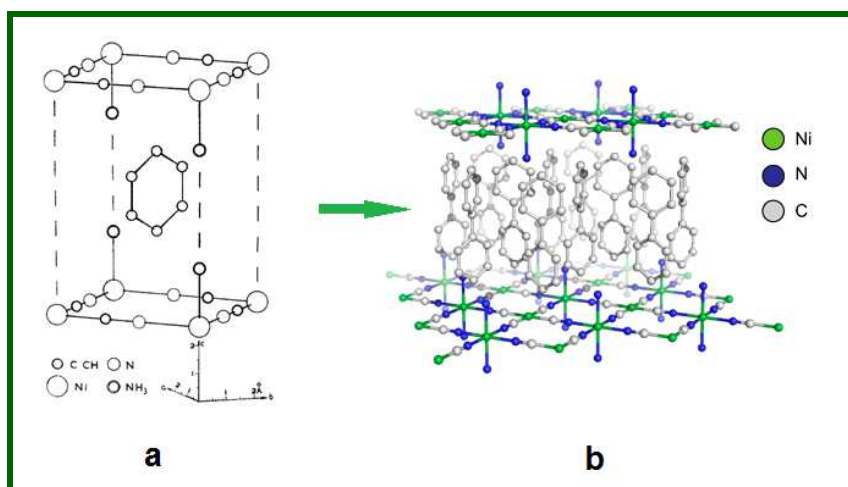
Termin "polimer koordynacyjny" został po raz pierwszy użyty w publikacji Y. Shibaty w 1916 roku [36]. W literaturze jednak jako autora tego terminu podaje się najczęściej J. C. Bailara, który w 1964 roku w pracy *J.C. Bailar Jr., Prep. Inorg. React. 1 (1964)* zdefiniował polimer koordynacyjny jako wielkocząsteczkowy związek koordynacyjny, który rozszerza się w jednym, dwóch lub trzech kierunkach poprzez wiązanie koordynacyjne.

Historia polimerów koordynacyjnych jest jednak dużo starsza i sięga już XVIII wieku, kiedy to w 1704 roku w przypadkowy sposób otrzymano (*H. Dieslach*) pierwszy związek tego typu, a mianowicie błękit pruski. Badania strukturalne błękitu pruskiego, przeprowadzone w 1977 przez H. Busera i współpracowników, potwierdziły jego rozbudowaną trójwymiarową strukturę. Występujące naprzemiennie jony żelaza(II) i żelaza(III) są połączone mostkowymi jonami CN^- , a każdy z jonów żelaza łączy się z sześcioma grupami cyjankowymi, przy czym jony Fe(II) koordynują poprzez atom węgla, a kationy Fe(III) – przez atom azotu (rysunek 9) [19,37,38].



Rysunek 9. Struktura błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [38].

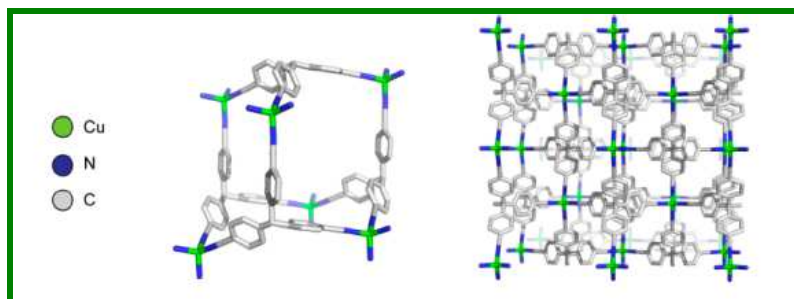
W 1897 roku grupa badawcza Hoffman'a dowiodła natomiast, że dodatek benzenu do roztworu $\text{Ni}(\text{CN})_2$ w amoniaku prowadzi do powstania $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [19]. Badania strukturalne dla tego związku, przeprowadzone 50 lat później przez Powell'a [39], pokazały, że jony $\text{Ni}(\text{II})$ są połączone mostkowymi jonami CN^- w sieć dwuwymiarową, a pomiędzy warstwami występują nieskoordynowane cząsteczki benzenu (rysunek 10a). Otrzymanie tego związku było inspiracją dla wielu naukowców, którzy przez kolejne lata modyfikowali strukturę kompleksu Hoffmana. Jednym z pierwszych przykładów takiej modyfikacji było zastąpienie nieskoordynowanych cząsteczek benzenu - bifenylem (rysunek 10b) [19,39].



Rysunek 10. Kompleks Hoffmana, struktura zaproponowana przez Powella w 1952r (a) Modyfikacja kompleksu Hoffmana przez zastąpienie cząsteczek benzenu bifenylem, $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{C}_{12}\text{H}_{10})_2]$ (b) [19].

W kolejnych latach Iwamoto wraz ze współpracownikami, dzięki odkryciu, że „kompleks Hoffmana” składa się z 3 części: kationu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, anionu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ oraz dwóch cząsteczek C_6H_6 , otrzymali szereg analogów. Modyfikacje polegały na zastępowaniu atomów niklu w kationowych jednostkach kompleksu Hoffman'a jonami Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Co, a w jednostkach anionowych - atomami Pt czy Pd. Cząsteczki benzenu były natomiast zastępowane przez anilinę, pirol lub tiofen [40,41]. Z kolei, Walker i Hawthorn zastąpili amoniak cząsteczkami n-alkiloamin [42]. Przełomową modyfikacją wydaje się być jednak

opracowana przez Robsona i współpracowników w 1989 roku metoda zastąpienia nieorganicznego mostka cyjanowego przez organiczne ligandy łącznikowe. Przykładową strukturę tego typu prezentuje rysunek 11. Jony Cu(I) trójwymiarowej sieci atomy łączą się ze sobą za pomocą organicznych cząsteczek 4,4',4'',4'''-tetracyjanotetrafenylo-metanu [19].

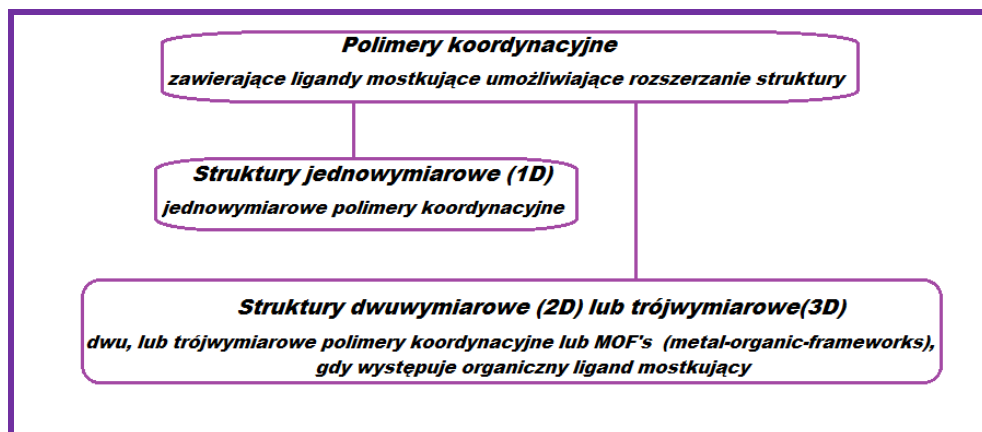


Rysunek 11.. Modyfikacja kompleksu Hoffmana poprzez wprowadzenie łączników organicznych [19].

Badania w tym zakresie przyczyniły się do wyodrębnienia nowej podgrupy związków zwanych odtąd przez niektórych badaczy jako sieci metaloorganiczne (*ang. Metal Organic Frameworks* w skrócie *MOF*). Termin *MOF* został wprowadzony przez Yaghi'ego i współpracowników w 1995 roku [19]. Niemal równolegle z pojęciem *MOF*, w literaturze pojawił się termin materiały metaloorganiczne w skrócie *MOM* (*ang. Metal Organic Materials*). Terminem materiały metaloorganiczne obejmuje się związki zawierające w swojej budowie atom metalu i organiczne łączniki. Jest pojęciem szerszym niż *MOF*, gdyż obejmuje zarówno sieci polimeryczne jak i architektury skończone, w tym struktury supramolekularne. Do pierwszych materiałów metaloorganicznych można bez wątplenia zaliczyć wspomniane już modyfikacje kompleksu Hoffmana, jednak prężny rozwój chemii tych materiałów nastąpił w rezultacie wykorzystania jako łączników kwasów di- i oligokarboksylowych. Doprowadziło to do otrzymania wielu sieci metaloorganicznych o właściwościach porowatych [19]. Doskonałymi przykładami tego typu materiałów są otrzymane przez Yagiego w 1998 roku dwuwymiarowy związek $\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$, o strukturze mikroporowatej, znany również jako *MOF-2*, [43], czy znaleziony rok później *MOF-5* o objętości porów porównywalnej z materiałami zeolitowymi [32].

W chwili obecnej liczba polimerycznych struktur koordynacyjnych rozszerzających się poprzez wiązanie koordynacyjne w jednym, dwóch lub trzech kierunkach sięga dziesiątek tysięcy. Pomimo jednak prężnego rozwoju chemii polimerów koordynacyjnych brak jest usystematyzowanej w tym zakresie terminologii. Pojęcia polimer koordynacyjny (*coordination polymer* w skrócie *CP*) i sieci metaloorganiczne (*MOF*) nie są jednoznacznie zdefiniowane. Zgodnie z nomenklaturą IUPAC z 1985 roku polimerami koordynacyjnymi były tylko związki o jednowymiarowej strukturze polimerycznej wykazujące topologię łańcucha prostego [44]. Z kolei raport IUPAC z roku 2013 podaje definicje wedle której

polimerami koordynacyjnymi są „związki koordynacyjne w których powtarzające się jednostki mogą rozszerzać się w jednym, dwóch lub trzech wymiarach [45]. Sposób klasyfikacji przedstawiony przez O’Keeffe’a i współpracowników natomiast zakłada, że *MOFs* są jedną z podgrup polimerów koordynacyjnych. Są definiowane jako struktury dwu- lub trójwymiarowe zawierające jedynie ligandy organiczne (rysunek 12) [44].



Rysunek 12. Klasyfikacja polimerów koordynacyjnych wg. O’Keeffe’a [44].

Janiak natomiast wyodrębnia metaloorganiczne sieci koordynacyjne (ang. *metal-organic coordination network* - MOCNs) oraz organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe (*organic-inorganic hybrid materials*). Te pierwsze definiuje jako polimeryczne struktury koordynacyjne rozszerzające się w jednym, dwóch lub trzech kierunkach poprzez mostkowe ligandy organiczne. Dla związków polimerycznych, zawierających w swojej budowie łącznik nieorganiczny, Janiak przyjął nazwę: "organic-inorganic hybrid materials" [46].

Dostępna powszechnie "Wikipedia" definiuje polimer koordynacyjny jako strukturę składającą się z jednostek koordynacyjnych (metal +ligand/ligandy) rozszerzających się w jednym, dwóch lub trzech kierunkach w struktury „nieskończone” [47]. Sieci metaloorganiczne są natomiast definiowane przez to źródło jako krystaliczne związki zbudowane z jonów metali i sztywnych organicznych ligandów, tworzące rozbudowane sieci jedno, dwu lub trójwymiarowe i posiadające właściwości porowate [48].

Przedstawione poniżej zestawienie liczby publikacji dla haseł „metal-organic frameworks”, „coordination polymers” oraz „organic-inorganic hybrid materials” w trzech bazach: ScienceDirect, ACSpublications oraz RSC Journals (tabela 3) potwierdza, że wszystkie trzy terminy są często używane. Jednak bardziej szczegółowa analiza poszczególnych pozycji literaturowych wskazuje, że w wielu przypadkach pojęcia te używane są zamiennie. Szczególnie odnosi się to do terminów polimeru koordynacyjnego i sieci metaloorganicznych. Tylko nieliczni autorzy przyjmują, że związki określane jako sieci

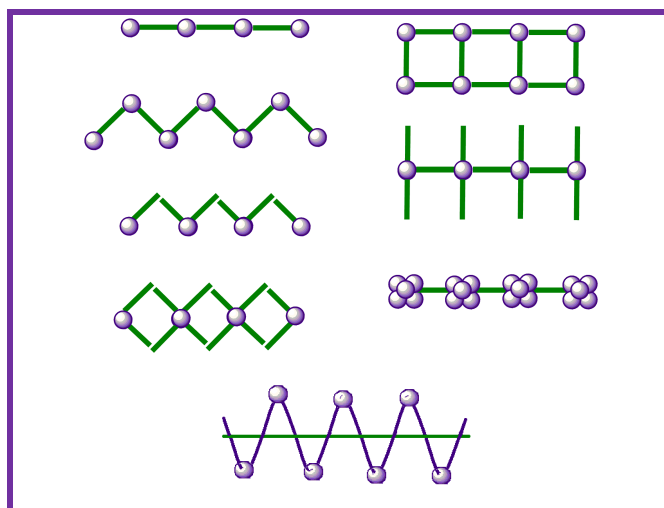
metaloorganiczne (MOF) muszą opierać się na sztywnych mostkowych ligandach organicznych tworzących z jonem metalu silne wiązania, jak również wykazywać zdolność do selektywnej adsorpcji cząsteczek związków chemicznych o rozmiarach cząsteczek nie większych niż średnica porów sieci krystalicznej [45].

Tabela 3. Zestawienie liczby publikacji dla haseł „metal-organic frameworks”, „coordination polymers” oraz „organic-inorganic hybrid materials” w trzech bazach: ScienceDirect, ACSpublications oraz RSC Journals.

	"Metal-organic frameworks"			"Coordination polymers"			"Organic-inorganic hybrid materials"		
	Science Direct	ACS publications	RCS Journals	Science Direct	ACS publications	RCS Journals	Science Direct	ACS publications	RCS Journals
<1950	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1951-1960	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1961-1970	0	0	0	25	2	1	0	0	0
1971-1980	0	0	0	24	0	1	0	0	0
1981-1990	0	0	0	27	4	6	0	0	0
1991-2000	0	3	3	161	27	237	13	12	22
2001-2010	519	364	1377	2194	205	2101	104	31	218
2011-2014	1264	518	4108	1677	126	2865	58	7	281

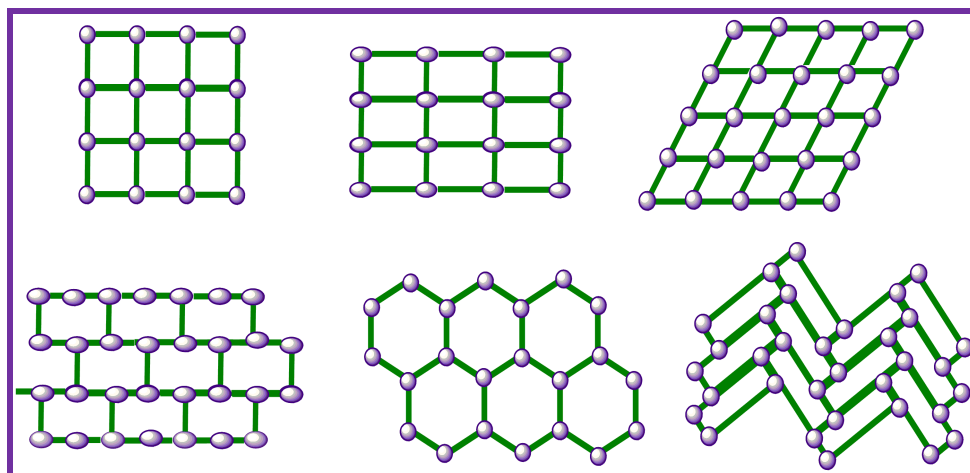
Podstawowymi komponentami, zwanymi też "blokami budulcowymi" polimerów koordynacyjnych są węzły oraz łączniki. Taki sposób opisu budowy polimerów nieorganicznych został zaproponowany przez A. F. Wells'a już w latach 50 XX wieku [19]. Jako węzły wykorzystywane są jony metali d lub f elektronowych wraz z ligandami „towarzyszącymi”, blokującymi częściowo miejsca koordynacyjne. Prawie każdy kation metalu posiada więcej niż jedną liczbę koordynacyjną, a każdej liczbie koordynacyjnej odpowiada jeden lub kilka wielościanów, które determinują geometrię węzła w polimerze koordynacyjnym. Możliwe są takie geometrie jak: liniowa, płasko kwadratowa, na planie litery T, czworościenna, kwadratowa piramidalna, ośmiościenna, trójkątna pryzmatyczna, pięciokątna bipiramidalna, trójkątna bipiramidalna). Wśród łączników wyróżniamy zarówno cząsteczki organiczne jak i nieorganiczne, a te ze względu na ładunek dzielimy na kationowe, anionowe lub obojętne. Jako łączniki organiczne wykorzystywane są zwykle aromatyczne związki heterocykliczne posiadające więcej niż jeden atom donorowy, którymi są na ogół azot, tlen lub siarka [37,49]. Najczęściej stosowanymi łącznikami nieorganicznymi są jony halogenkowe, azydkowe, szczawianowe, cyjankowe, tiocyjanianowe oraz dicyjanoamidowe.

Elementy budulcowe tworzące polimery koordynacyjne mogą w różny sposób łączyć się między sobą, co prowadzi do powstania jedno, dwu lub trójwymiarowych struktur [37,49]. W strukturach jednowymiarowych węzły i łączniki ułożone są na przemian tworząc łańcuch prosty, *zyg-zag*, łańcuch podwójny, helisę, szkielet ryby, szyna, czy drabina (rysunek 13) [37,49,50].



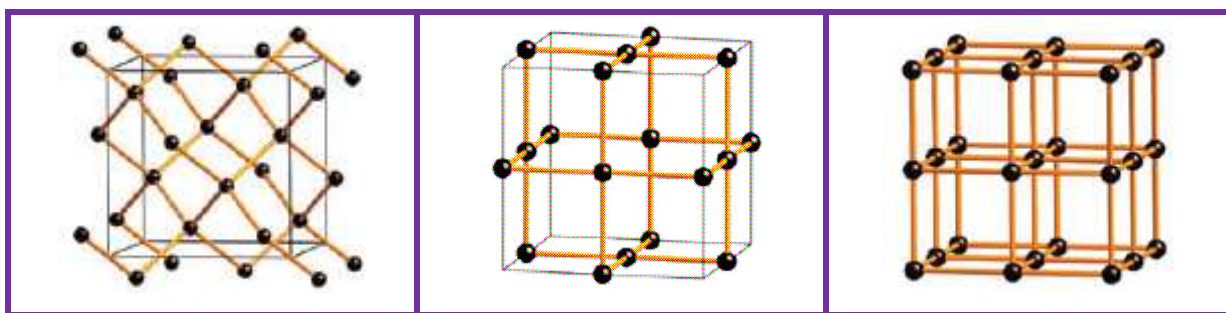
Rysunek 13. Przykłady topologii polimerów 1D.

Struktury dwuwymiarowe powstają gdy atom metalu koordynuje 3 lub 4 molekuly liganda łącznikowego. W tym przypadku motywy strukturalne mogą przybierać kształt kratki kwadratowej, rombowej, prostokątnej, plastra miodu, ściany lub parkietu (rysunek 14) [37,49,50].



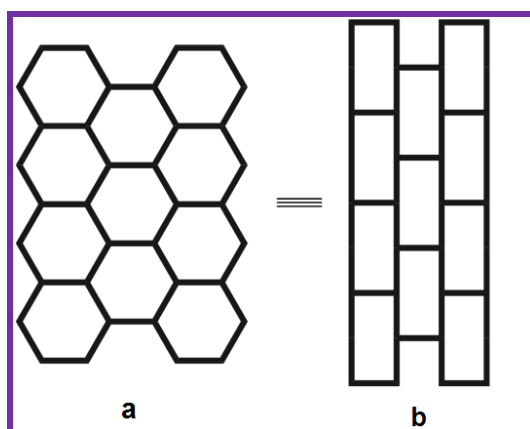
Rysunek 14. Przykłady topologii polimerów 2D.

Najtrudniejsze do zaprojektowania są struktury trójwymiarowe (3D), gdzie dany motyw musi się rozszerzać przez mostkujące ligandy w trzech kierunkach. Jedną z najbardziej znanych sieci trójwymiarowych to struktura diamentowa, w której każdy węzeł jest połączony z czterema ligandami i wykazuje geometrię tetraedryczną. Powszechnymi są również struktury trójwymiarowe z węzłami o geometrii oktaedrycznej (pcu) (rysunek 15) [37,49,50,51].



Rysunek 15. Przykłady sieci polimerów 3D (od lewej diamentowa, NbO, pcu)[51].

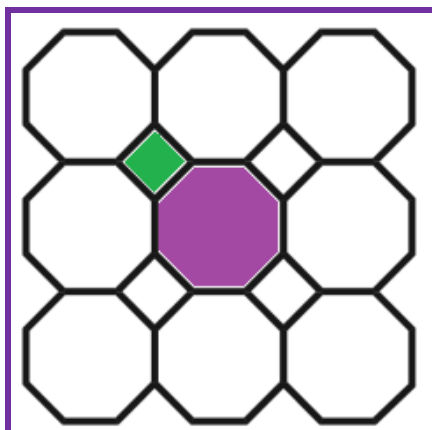
Do opisu topologii dwu i trój- wymiarowych sieci metaloorganicznych i polimerów koordynacyjnych wykorzystywane są notacje matematyczne. Sieć możemy zdefiniować jako grupę węzłów powiązanych za pomocą łączników, przy czym każdy łącznik wiąże co najmniej dwa węzły, a każdy węzeł połączony jest z trzema lub więcej innymi węzłami. Istotnym jest fakt, że notacje matematyczne odnosi się do opisu topologii a nie geometrii, a więc dwie różne geometrycznie sieci, w których każdy węzeł łączy się z trzema sąsiednimi (rysunek 16), mogą być identyczne pod względem topologii [19,52].



Rysunek 16. Sieci identyczne pod względem topologicznym, a różniące się geometrią a) sieć o geometrii plastra miodu, b) sieć o geometrii ściany z cegieł [19,37].

Jeden z pierwszych sposobów opisu sieci dwuwymiarowych i trójwymiarowych został zaproponowany przez Wells'a i opiera się na dwóch parametrach: liczbie węzłów zaangażowanych w tworzenie najprostszego powtarzalnego motywu zwanego też „pętlą” (n) oraz liczbie połączeń, które tworzy każdy węzeł w rozpatrywanej pętli (p). Sposób opisu zaproponowany przez Wells'a może być stosowany tylko do sklasyfikowania sieci jednorodnych, to jest takich, w których wszystkie pętle mają tę samą wielkość, a sieć zawiera tylko jeden rodzaj węzłów. Przykładowo przedstawione na rysunku 16 sieci typu plastra miodu i ściany z cegieł według notyfikacji Wells'a opisuje się jako (6,3), gdyż najmniejsza pętla obejmuje 6 węzłów, a każdy z nich łączy się z trzema sąsiednimi. Notyfikacja Wells'a nie znajduje zastosowania do opisu sieci, w których można zdefiniować dwa lub więcej

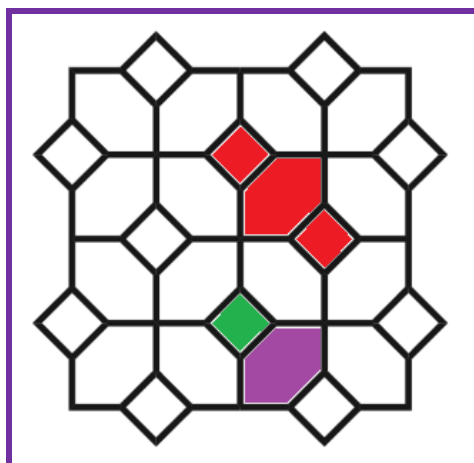
rodzajów pętli lub występuje więcej niż jeden rodzaj węzłów. Przykładem jest sieć przedstawiona na rysunku 17, w której widoczne są zarówno pętle składające się z czterech (kolor zielony) jak i ośmiu (kolor fioletowy) węzłów [19,37,52].



Rysunek 17. Przykład niekończonej sieci dwuwymiarowej, w której można zdefiniować dwa rodzaje pętli (4 i 8 węzłów) [52].

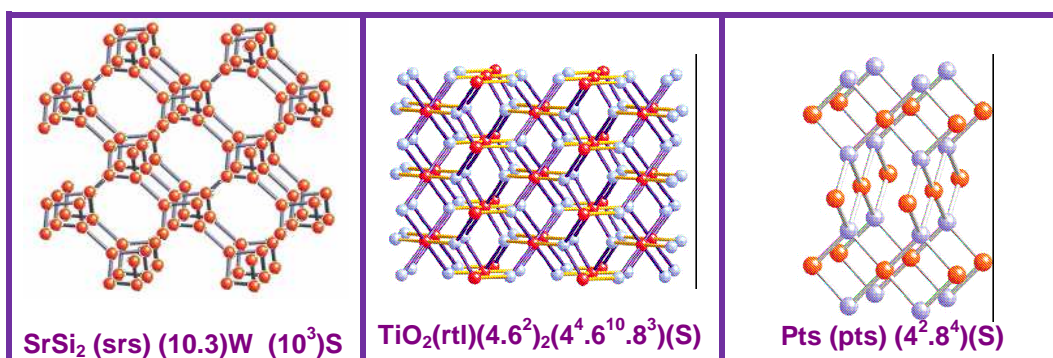
Do opisu tego rodzaju sieci wykorzystywana jest symbolika Schälfliego. Podobnie jak w przypadku notyfikacji Wells'a, w symbolu Schälfliego pojawia się informacja o ilości węzłów zaangażowanych w tworzenie jednej lub kilku (w przypadku sieci niejednorodnych) pętli, natomiast indeksem górnym oznacza się ilość pętli danego rodzaju wychodzących z konkretnego węzła. Zgodnie z powyższymi założeniami symbol Schälfliego dla sieci przedstawionej na rysunku 17 i składającej się z węzłów jednego rodzaju to 4.8^2 , co oznacza iż w sieci występują pętle złożone z czterech i ośmiu węzłów, a z każdego węzła „wychodzą” jedna czterowęzłowa i dwie ośmiowęzłowe pętle. Sieci przedstawione na rys 16a opisywane są symbolem Symbol Schälfliego 6^3 , co oznacza, że w sieci występują jedynie pętle sześciowęzłowe, a z każdego węzła wychodzą trzy takie pętle.

Notyfikacja Schälfliego znajduje również zastosowanie do opisu sieci w których występuje więcej niż jeden rodzaj węzłów. Jako przykład można podać sieć przedstawioną na rysunku 18. Dokonując ogólnej charakterystyki tej sieci zauważamy, że każdy węzeł daje początek trzem lub czterem pętlom, niezależnie od ich rodzaju. Notyfikacja Schälfliego uwzględnia w opisie stosunek tych węzłów w danej sieci, który jest oznaczany indeksem dolnym. Pełny symbol Schälfliego dla przedstawionej sieci możemy zapisać jako $(4.6^2)_4(6^4.10^2)$ [37,52].



Rysunek 18. Sieć w której występują węzły różnego rodzaju. Kolorami zaznaczono pętle: czterowęzłowe (zielony), sześciowęzłowe (fioletowy) oraz dziesięciowęzłowe (czerwony) [52].

Oznacza on, iż w sieci występują pętle złożone z 4 (kolor zielony), 6 (kolor fioletowy) oraz 10 (kolor czerwony) węzłów. Pętle sześciowęzłowe mają dwa rodzaje węzłów: dające początek dwóm lub czterem kolejnym pętlom tego samego rodzaju, co zgodnie z wcześniejszym opisem zaznaczono indeksem górnym. Węzły pętli 10-węzłowych dają początek dwóm kolejnym tego samego rodzaju, stąd 2 w indeksie górnym. Indeks górny w zapisie dla pętli czterowęzłowych został pominięty, gdyż każdy węzeł daje początek tylko jednej takiej pętli. Opisane powyżej sposoby definiowania sieci za pomocą notacji Wells'a i Schälfliego zostały przedstawione na przykładzie prostych sieci dwuwymiarowych, jednak w sposób analogiczny dokonuje się klasyfikacji sieci trójwymiarowych, o jednorodnych (Wells i Schälfli) lub niejednorodnych (Schälfli) rodzajach węzłów i pętli. Wybrane sieci trójwymiarowe wraz z symbolami Wells'a (W) i/ lub Schälfliego (S) przedstawiono na rysunku 19 [19,37,52,53].



Rysunek 19 .Sieci trójwymiarowe, w których występują węzły jednego (a) lub kilku rodzajów (b i c) wraz z symbolami Wells'a (W) i/ lub Schälfliego (S) [53].

Opis sieci dwu i trójwymiarowych za pomocą symbolu Schälfliego, nie jest sprawą prostą. Dużym ułatwieniem są powstałe do tego celu programy komputerowe. Jednym z najczęściej wykorzystywanych obecnie programów jest TOPOSpro, który oferuje pakiet

narzędzi umożliwiających analizę geometrycznych i topologicznych właściwości wielowymiarowych polimerów koordynacyjnych i jednocześnie przyporządkowanie im symbolu Schälfliego. Prace nad programem zostały zapoczątkowane w roku 1989 przez Prof. Vladislava A. Blatova i pierwotnie nosił on nazwę TOPOS. Przez szereg kolejnych lat, wielu badaczy z całego świata pracowało nad udoskonalaniem i rozwijaniem pakietu programów między innymi poprzez wykorzystanie coraz większej liczby algorytmów, tak aby mógł on sprostać stale rozwijającej się inżynierii krystalicznej i dać możliwość projektowania i opisu nowych bardziej skomplikowanych struktur krystalograficznych [54].

2.3. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe kadmu(II) z łącznikami SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, N_3^-

Racjonalna synteza związków supramolekularnych i polimerów koordynacyjnych, pomimo otrzymania do chwili obecnej wielu tego typu struktur, w dalszym ciągu pozostaje jednym z najważniejszych wyzwań współczesnej chemii koordynacyjnej. Projektowanie syntez tych związków wymaga uwzględnienia wielu czynników [55], takich jak geometria jonu centralnego, sposoby koordynacji ligandów mostkowych stanowiących łączniki oraz ligandów towarzyszących i blokujących częściowo sferę koordynacji, a także warunków prowadzonej reakcji, takich jak stosunek stechiometryczny reagentów, rodzaj rozpuszczalnika i temperatura.

Niewątpliwie jednym z ważniejszych jest dobór liganda mostkowego, umożliwiającego łączenie atomów centralnych w dimery, struktury supramolekularne (o budowie płaskiego trójkąta, kwadratu, prostokąta, sześciokąta, czy wielościanów takich jak, np.: bipiramida trygonalna, czworościan, sześciian, dwunastościan foremny) jak również jedno, dwu i trójwymiarowe polimery koordynacyjne. Jony azydowe (N_3^-), tiocyjanowe (SCN^-) i dicyjanoamidowe ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), ze względu na swoją różnorodność koordynacyjną, zaliczane są od szeregu lat do jednych z najbardziej atrakcyjnych nieorganicznych ligandów mostkowych i znajdują szerokie zastosowanie w syntezie związków klasyfikowanych przez Janiaka jako organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe (*organic-inorganic hybrid materials*) [46].

Stale rosnąca ilość doniesień literaturowych na temat związków koordynacyjnych kadmu(II) z wykorzystaniem powyższych ligandów łącznikowych wskazuje na dużą atrakcyjność tej klasy połączeń. nierozpuszczalne w wodzie organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe kadmu(II) charakteryzuje często duża stabilność termiczna,

przewyższającą niejednokrotnie związki organiczne oraz układy jednordzeniowe. Dobrymi przykładami są $[\text{Cd}(\text{1,4-bis}(\text{N-imidazolilo})\text{butan})_{1,5}(\text{NCS})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{1,4-bis}(\text{N-imidazolilo})\text{butan})_2(\text{NO}_3)_2]_n$, [56], które ulegają rozkładowi termicznemu dopiero w temperaturze powyżej 300°C. Co ważne, polimery koordynacyjne zawierające centra metaliczne o konfiguracji elektronowej d^{10} , a takimi są jony Cd^{2+} , są wyjątkowo interesujące ze względu na swoje właściwości emisyjne. Właściwości emisyjne związków koordynacyjnych kadmu(II) są w głównej mierze wynikiem przejść elektronowych 1IL w obrębie N-heterocyklicznych ligandów organicznych ($\pi^* \rightarrow \pi$) oraz 1LLCT . Przejścia typu 1MLCT i 1LMCT są w tym przypadku mało prawdopodobne ze względu na trwałą konfigurację elektronową kadmu na II stopniu utlenienia. Często też obserwuje się korzystny efekt wzmacniania luminescencji N-heterocyklicznych związków organicznych, w rezultacie ich kompleksacji do jonów metali o konfiguracji elektronów walencyjnych d^{10} . Wzmocnieniu właściwości emisyjnych w wyniku kompleksacji może towarzyszyć przesunięcie maksimum emisji. Obydwa zjawiska tj. wzmocnienie i/lub przesunięcie maksimum emisji związku koordynacyjnego w porównaniu z wolnym ligandem organicznym w kierunku większej długości fali znajdują w literaturze wytłumaczenie we wzroście sztywności liganda w wyniku jego koordynacji do jonu centralnego, co w znacznym stopniu zmniejsza straty energii spowodowane przejściami bezpromienistymi [5]. Wyjątkowo atrakcyjne właściwości luminescencyjne potwierdzono dla następujących polimerów koordynacyjnych kadmu(II): $[\text{Cd}(\text{api})_2(\text{SCN})_2]_n$ [57], $[\text{Cd}(\text{TPT})(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ [58].

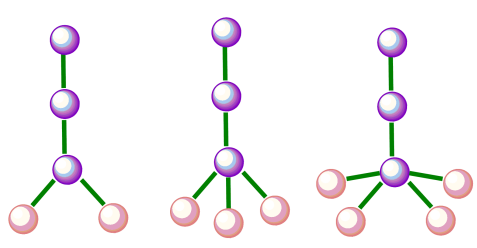
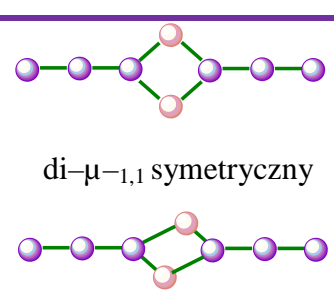
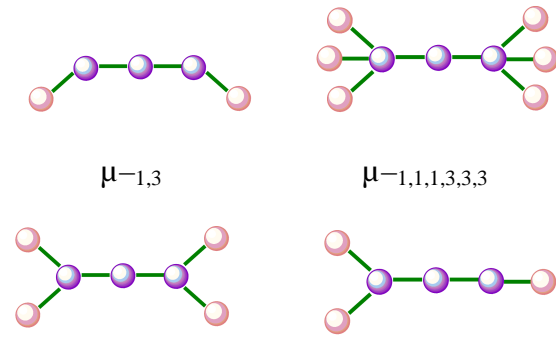
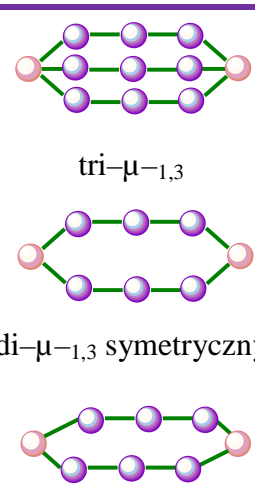
Poniżej przedstawiono przegląd literatury na temat związków koordynacyjnych zawierających w swojej budowie mostkowe ligandy: tiocyjanianowe, azydkowe dicyjanoamidowe. Zawarte w tym rozdziale strukturalne analizy statystyczne zostały opracowane w oparciu o bazę „The Cambridge Structural Database, Version 5.36” – z listopada 2014 r.

2.3.1. Dimery i polimery koordynacyjne kadmu(II) z łącznikami N_3^-

Ligand azydkowy (N_3^-) może koordynować do centrum metalicznego na kilkanaście różnych sposobów. Gdy w tworzenie mostka zaangażowany jest tylko jeden atom azotu mówimy o koordynacji nazywanej „end-on” (EO) (tabela 4). Mostki tego typu mogą być pojedyncze, a atom azotu może koordynować do 2, 3 lub 4 centrów metalicznych tworząc odpowiednio mostki $\mu_{-1,1}$, $\mu_{-1,1,1}$, $\mu_{-1,1,1,1}$ lub też podwójne $\mu_{-1,1}$ symetryczne bądź asymetryczne (tabela 4). Gdy w tworzenie mostków zaangażowane są obydwa końcowe atomy azotu, wówczas mówimy o mostkach „end-to-end” (EE). Najprostszym typem tego

połączenia jest mostek $\mu_{-1,3}$, który może występować jako mostek pojedynczy, podwójny lub potrójny, symetryczny lub asymetryczny. Możliwe są również bardziej skomplikowane mostki typu *end-to-end*, w których każdy z terminalnych atomów azotu łączy się z jednym, dwoma lub trzema centrami metalicznymi tworząc mostki $\mu_{-1,1,3,3}$, $\mu_{-1,1,1,3,3,3}$ lub $\mu_{-1,1,3}$ (tabela 4) [59, 60].

Tabela 4. Typy koordynacji jonu azydkowego [59,60].

Rodzaj koordynacji	Koordinacja z udziałem 1 liganda azydkowego	Koordinacja z udziałem więcej niż 1 liganda azydkowego
END-ON (EO)	 $\mu_{-1,1}$ $\mu_{-1,1,1}$ $\mu_{-1,1,1,1}$	 di- $\mu_{-1,1}$ symetryczny di- $\mu_{-1,1}$ asymetryczny
END-TO-END (EE)	 $\mu_{-1,3}$ $\mu_{-1,1,1,3,3,3}$ $\mu_{-1,1,3,3}$ $\mu_{-1,1,3}$	 tri- $\mu_{-1,3}$ di- $\mu_{-1,3}$ symetryczny di- $\mu_{-1,3}$ asymetryczny

W bazie Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014) znaleziono 133 związki koordynacyjne kadmu(II) zawierające w swojej budowie łącznikowy jon azydkowy, w tym 19 struktur dimerycznych i 114 polimerów koordynacyjnych. Wśród związków dwurdzeniowych dominują połączenia, w których jony Cd^{2+} łączą się ze sobą za pomocą podwójnych mostków azydkowych typu *end-to-on*. Ten typ koordynacji został potwierdzony metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej aż dla 18 z 19 znalezionych struktur dimerycznych. Najważniejsze parametry strukturalne dwurdzeniowych związków

koordynacyjnych kadmu(II) zawierających podwójny mostek azydkowy $\mu_{-1,1}-N_3$ prezentuje tabela 5. Dla porównania, w Tabeli 5 zostały również uwzględnione długości wiązań i wartości kątów dla dimeru $[Cd_2(Meepmqa)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2(N_3)_2]$ [63], zawierającego podwójny mostek azydkowy typu *end-to-end*.

Tabela 5. Parametry strukturalne dwurdzeniowych związków koordynacyjnych kadmu(II).

Wzór sumaryczny	Geom.*	$\Delta(d_{N(1)}-d_{N(2)})$ [Å]	długości wiązań [Å]		miary kątów [°]		Cd...Cd	Lit.
			Cd-N1 ¹ [Å]	Cd-N3 ¹ [Å]	N1-N2-N3 ² [°]	Cd-N ³ -Cd [°]		
$[(N_3)Cd(dmphy)(\mu_{-1,1}-N_3)]_2$	OC	-	2,416(3)	2,416(3)	178,2(4)	103,0(1)	3,704(1)	61
$[Cd(Cltpy)(\mu_{-1,1}-N_3)(CH_3COO)]$	MOC	0,1296	2,454(6)	2,302(5)	178,4(7)	105,6(2)	3,790(1)	62
$[Cd(bedmpza)(N_3)(\mu_{-1,1}-N_3)]_2 \cdot 1,5H_2O$	OC	0,0640	2,420(2)	2,356(2)	178,5(3)	102,72(8)	3,7162	59
$[Cd_2(MeDPA)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$	OC	0,048	2,3033(17)	2,3618(17)	178,6(2)	104,31(6)	3,6842(5)	63
$[Cd_2(ispyeth)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$	OC	0,205	2,485(3)	2,280(3)	178,6(4)	103,2(1)	3,735(2)	64
$[Cd(bpbd)(\mu_{-1,1}-N_3)_2(ClO_4)_2]$	OC	0,075	2,390(4)	2,315(4)	178,8(6)	103,34(14)	3,610(4)	65
$[Cd(bpbd)(\mu_{-1,1}-N_3)_2](PF_6)_2$	OC	0,115	2,406(3)	2,291(3)	179,7(6)	103,31(12)	3,6845(4)	65
$[Cd(bpfd)(\mu_{-1,1}-N_3)(N_3)]_2 \cdot 3H_2O$	Pbyp	0,022	2,395(7)	2,397(9)	179,3(3)	106,1(4)	3,83(8)	66
$[Cd_2(pyterpy)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$	OC	0,3014	2,520(3)	2,216(2)	176,4(3)	103,6(1)	3,7267(5)	67
$[(1,4,7-tyc)_2Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$	OC	0,025	2,346(3)	2,329(3)	179,1(4)	101,3(1)	3,6160(9)	68
$[Cd(bpbe)(\mu_{-1,1}-N_3)_2] \cdot nH_2O$	Pbyp	0,01795	2,394(17)	2,3762(17)	179,2(3)	105,39(6)	3,7948(6)	69
$[Cd_2(DEEA)_2(N_3)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2]$	OC	0,1809	2,455(2)	2,274(3)	177,6(3)	106,49(9)	3,7910(8)	70
$[Cd_2(IPEA)_2(N_3)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2]$	OC	0,288	2,541(3)	2,253(3)	178,1(4)	104,4(1)	3,794(1)	70
$[Cd_2(terpy)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 0,5CH_3OH \cdot 0,125H_2O$	OC	0,1189	2,395(5)	2,276(6)	178,2(6)	103,2(2)	3,7130(6)	72
$[Cd(bdpp)(\mu_{-1,1}-N_3)(NO_3)]_2$	OC	0,0151	2,331(8)	2,316(7)	177,6(8)	104,4(3)	3,7199(8)	71
$[Cd_2(Meepmqa)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2(N_3)_2]$	OC	0,272	2,568(3)	2,296(3)	176,4(4)	-	3,9748(5)	63

*OC – oktaedr, Pbyp- bipiramida pentagonalna, MOC- oktaedr z dodatkowym wierzchołkiem

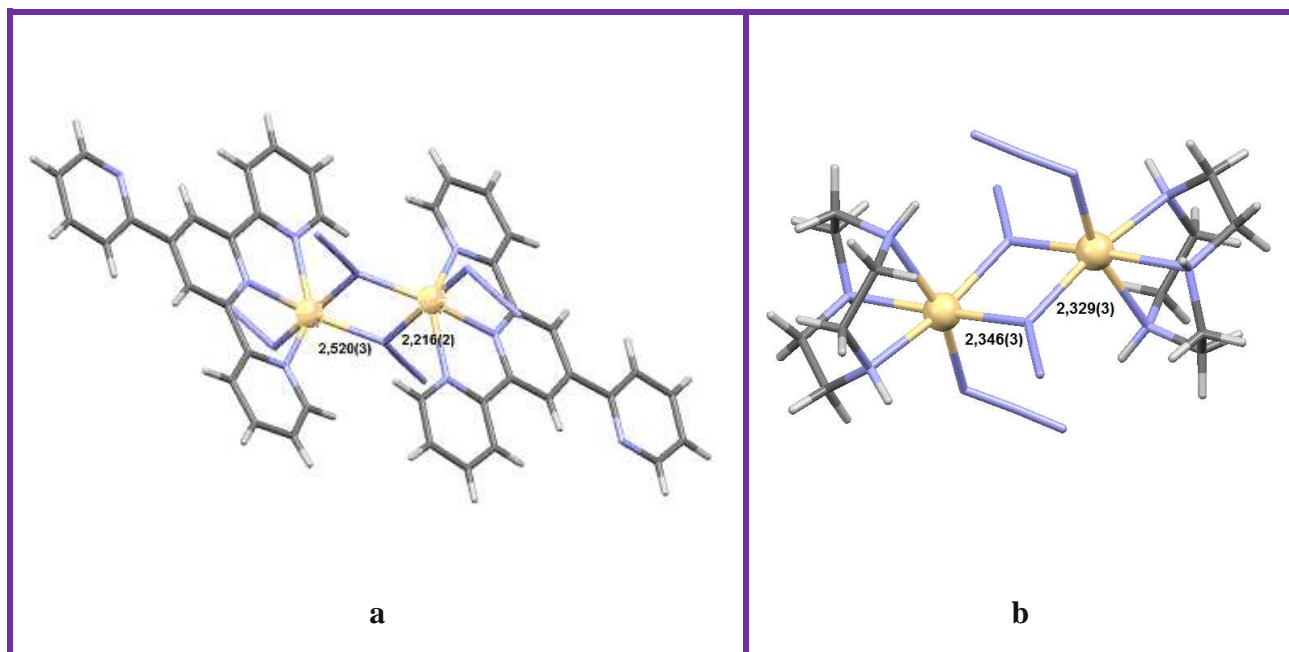
¹ długość wiązania Cd-ligand azydkowy, ² kąt między atomami azotu mostka azydkowego $\mu_{-1,1}$, ³ atom azotu mostka $\mu_{-1,1}-N_3$.

Jony centralne w dwurdzeniowych związkach koordynacyjnych kadmu(II) opartych na podwójnym mostku $\mu_{-1,1}-N_3$ z reguły znajdują się w oktaedrycznym polu ligandów. W większości z nich sferę koordynacyjną jonu Cd(II) dopełniają organiczne tridentne ligandy N-donorowe koordynujące w sposób chelatowy, a płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają 3 atomy azotu liganda organicznego i jeden pochodzący od mostkowego liganda azydkowego. Pozycje aksjalne są zajęte przez atomy azotu należące odpowiednio do terminalnego jonu N_3^- i drugiego mostkowego liganda azydkowego. W związkach $[Cd(N-N-N-N)(N_3)]_2$ zawierających tetradentne ligandy towarzyszące, płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają trzy atomy azotu liganda organicznego i jeden mostkowego liganda azydkowego, a w pozycjach aksjalnych znajdują się czwarty atom liganda tetradentnego i azot drugiego liganda azydkowego. W dimerach $[Cd(bpfd)(\mu_{-1,1}-N_3)(N_3)]_2 \cdot 3H_2O$ [66], $[Cd(bpbe)(\mu_{-1,1}-N_3N_3)_2] \cdot nH_2O$ [69], jony Cd(II) są siemiokoordynacyjne a wielościan koordynacyjny wykazuje geometrię zaburzonej bipiramidy pentagonalnej. Płaszczyzna ekwatorialna wyznaczona jest przez 4 atomy azotu pochodzące od liganda organicznego koordynującego

tetradentnie i atom azotu liganda $\mu_{-1,1}-N_3$. W pozycjach aksjalnych znajdują się atomy azotu mostkowego i terminalnego jonu N_3^- .

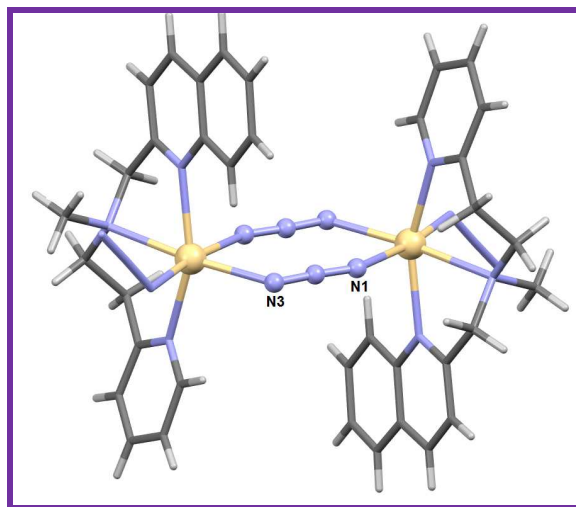
We wszystkich dwurdzeniowych związkach koordynacyjnych kadmu(II) zawierających podwójny mostek azydkowy $\mu_{-1,1}-N_3$ łączniki azydkowe są liniowe - wartości kątów N–N–N mieszczą się w granicach $176,4(3) - 179,7(6)^\circ$. Długości wiązań Cd–N_{N₃} przyjmują wartości z przedziału $2,216(2) - 2,541(3) \text{ \AA}$, a kąty w utworzonym czteroczłonowym pierścieniu Cd($\mu_{-1,1}-N_3$)₂Cd wynoszą $103,2(1) - 106,49(9)^\circ$. Jony kadmu w pierścieniu Cd($\mu_{-1,1}-N_3$)₂Cd są rozsunięte na odległość $3,610(4) - 3,7948(6) \text{ \AA}$. Biorąc pod uwagę geometrię mostka Cd($\mu_{-1,1}-N_3$)₂Cd można zasadniczo w tej grupie związków wyróżnić dwie podgrupy. Pierwsza z nich obejmuje dwurdzeniowe związki kompleksowe Cd(II), w których atomy azotu mostków $\mu_{-1,1}-N_3$ łączą się z jonami metalu tworząc wiązania Cd–N o zbliżonych długościach, $\Delta(d_{N(1)}-d_{N(2)}) < 0,05 \text{ \AA}$ (d_N = długość wiązania Cd–N_(N₃)).

W drugiej grupie dimerów występuje asymetryczny mostek Cd($\mu_{-1,1}-N_3$)₂Cd charakteryzujący się występowaniem krótkiego i długiego wiązania Cd–N, w których $\Delta(d_{N(1)}-d_{N(2)}) > 0,05 \text{ \AA}$. Nie zauważa się jednak wyraźnych różnic pomiędzy miarami kątów Cd–N–Cd w dyskutowanych związkach. Przykładowe struktury dwurdzeniowych związków z atomami kadmu połączonymi odpowiednio asymetrycznym mostkiem i mostkiem wykazującym nieznaczną asymetrię wraz z zaznaczonymi parametrami strukturalnymi prezentuje rysunek 20.



Rysunek 20 . Przykładowe struktury dwurdzeniowych związków z atomami kadmu połączonymi odpowiednio asymetrycznym mostkiem(a) [67] i mostkiem wykazującym nieznaczną asymetrię (b)[68].

Znany jest także jeden dwurdzeniowy związek kadmu $[\text{Cd}_2(\text{Meepmqa})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ [63], w którym jony metalu łączą się ze sobą podwójnym mostkiem azydkowym typu *end-to-end* (rysunek 21).



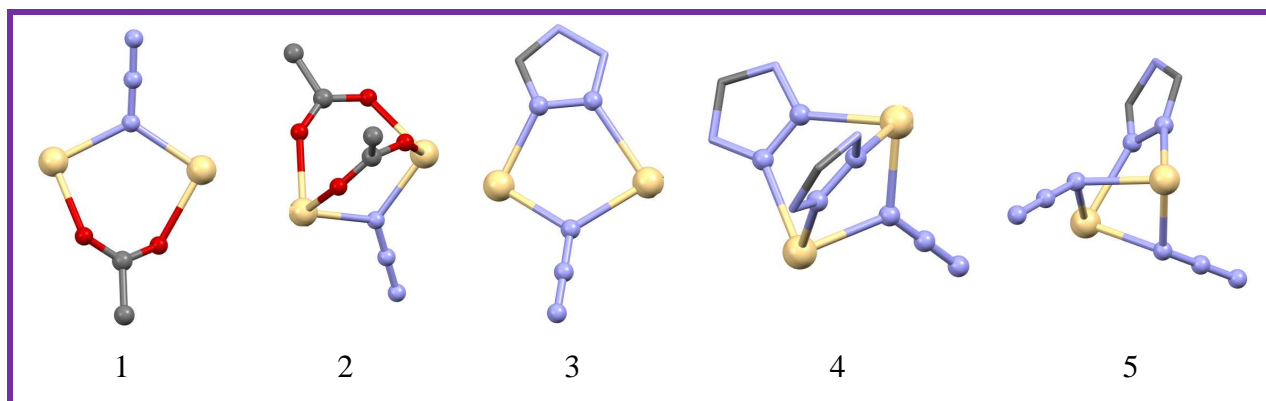
Rysunek 21. Struktura dwurdzeniowego związku $\text{Cd}_2(\text{Meepmqa})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2$ [63].

Jony centralne w związku $[\text{Cd}_2(\text{Meepmqa})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ [63] znajdują się w oktaedrycznym polu ligandów. Płaszczyzny ekwatorialne wyznaczają trzy atomy azotu pochodzące od jonów azydkowych (dwa od mostkowych jonów N_3^- , jeden z ugrupowania terminalnego) oraz jeden atom tridentnego liganda bis(2-metylopirydylo)metylaminy. Pozycje aksjalne są zajęte przez atomy azotu liganda organicznego. Odległość między centrami metalicznymi jest dużo większa niż dla uprzednio dyskutowanych kompleksów z podwójnymi mostkami azydkowymi typu $\mu_{-1,1}$ i wynosi 5,9750 Å. Atomy kadmu wraz z łącznikami azydkowymi tworzą 8-członowy pierścień $\text{Cd}(1)-(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2\text{-Cd}(1')$ wykazujący wyraźne odchylenie od planarności. Kąt dwuścienny δ , definiowany jako kąt zawarty pomiędzy płaszczyzną na której leży 6 atomów azotu podwójnego mostka $\mu_{-1,3}$ a płaszczyzną tworzoną przez atomy $\text{N}-\text{Cd}-\text{N}$ (rysunek 21), przyjmuje dla opisywanego kompleksu wartość $\delta = 5,8^\circ$. Odchylenie od planarności pierścienia $\text{Cd}(1)-(\mu_{-1,3})_2\text{-Cd}(1')$ jest przyczyną wyraźnych różnic w długościach wiązań $\text{Cd}-\text{N}_{\text{N}_3}$, które wynoszą odpowiednio 2,568(3) Å oraz 2,296(3) Å.

Koordynacja *end-on* mostka azydkowego jest preferowana również w strukturach polimerów koordynacyjnych kadmu(II). Została ona potwierdzona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej w przypadku 81 związków, podczas gdy liczba polimerów koordynacyjnych kadmu zawierających mostkowe ligandy azydkowe typu *end-to-end* jest zdecydowanie niższa i wynosi 50. Wśród nich występują 32 związki zawierające zarówno mostkowe ligandy azydkowe typu *end-on* i *end-to-end*. Pozostałe typy koordynacji mostkowego liganda azydkowego występują wyjątkowo rzadko w polimerach

koordynacyjnych kadmu(II). Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdzono jedynie koordynację $\mu-1,1,3-N_3$, występującą w 12 związkach oraz koordynację $\mu-1,1,1-N_3$ tylko w jednym polimerze koordynacyjnym.

Często sposób koordynacji mostkowego liganda azydkowego w polimerach koordynacyjnych kadmu(II) uwarunkowany jest sposobem koordynacji i geometrią mostkowego organicznego liganda towarzyszącego. Przykładowo jednoczesna koordynacja do dwóch sąsiednich atomów kadmu liganda azydkowego i grupy karboksylowej (z aromatycznego kwasu karboksylowego) lub pięciocłonowego pierścienia heterocyklicznego z dwoma lub więcej donorowymi atomami azotu (triazolowego lub tetrazolowego) prowadzi do utworzenia mostków o geometrii schematycznie przedstawionej na rysunku 22.



Rysunek 22. Geometrie mostków powstałe w rezultacie jednoczesnej koordynacji liganda azydkowego i grupy karboksylowej (aromatycznego kwasu karboksylowego) (1, 2) lub pięciocłonowego pierścienia heterocyklicznego z dwoma lub więcej donorowymi atomami azotu (3, 4, 5).

Ze względu na wymagania steryczne mostkowego liganda organicznego (grupy karboksylowej kwasu aromatycznego lub pierścienia triazolowego czy tetrazolowego) możliwa jest w powyższych układach jedynie koordynacja *end-on* mostka azydkowego. Parametry strukturalne mostka azydkowego w polimerach koordynacyjnych zawierających oprócz mostka $\mu-1,1-N_3$ również ugrupowania przedstawione na rysunku zostały zawarte w tabeli 6.

Tabela 6. Parametry strukturalne mostka azydkowego w polimerach koordynacyjnych zawierających mostkowe grupy karboksylowe lub mostkowe pięcioczłonowe pierścienie heterocykliczne z dwoma lub więcej donorowymi atomami azotu.

Wzór	Geom*	wymiarowość	typ mostka						Lit.
				długości wiązań [Å]		miary kątów[°]			
				Cd-N1 ¹	Cd-N3 ²	N4-N5- N6 ³	Cd-N ⁴ -Cd	Cd•••Cd	
[Cd(3,5-daba)(μ _{-1,1} -N ₃)] _n	OC	3D	1	2,429(3)	2,364(3)	178,5(4)	108,239(2)	3,9118(5)	73
[Cd(2-pirazcarboxy)(μ _{-1,1} -N ₃)] _n	OC	2D	1	2,202(5)	2,286(5)	178,0(7)	124,0(2)	3,9619(9)	74
[Cd ₂ (isonic-N-oxide) ₂ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	OC	2D	1	2,259(3)	2,284(3)	178,2 (5)	117,2 (3)	3,92(5)	75
[Cd ₃ (nic) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	OC	3D	1	2,285(4)	2,304(4)	179,1(5)	117,19(16)	3,910(2)	76
[Cd ₄ (3-tzba) ₂ (μ _{-1,1} -N ₃) ₄ (2,2'-bipy) ₃] _n •H ₂ O	OC	2D	1,3	2,288(3)	2,340(4)	179,2(4)	117,7(1)	3,7585(6)	77
[Cd(picolinato)(μ _{-1,1} -N ₃)] _n	OC	2D	1	2,258(7)	2,335(6)	179,1(10)	121,6(3)	3,756(1)	78
[Cd ₃ (IN) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (DMA) ₂] _n •2DMA	OC	3D	1	2,272(6)	2,252(0)	176,5(9)	109,4(0)	3,692(6)	79
[Cd ₃ (IN) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (NMP) ₂] _n •2NMP	OC	3D	2	2,249(0)	2,263(3)	179,6(4)	110,4(0)	3,7046(0)	79
[Cd ₃ (IN) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (DMI) ₂] _n •2DMI	OC	3D	2	2,291(5)	2,263(0)	177,3(7)	109,2(0)	3,7125(0)	79
[Cd ₅ (μ _{-1,1} -N ₃) ₄ (μ _{-1,1,3} -N ₃) ₂ (btz) ₂] _n	OC/3D	3D	3	2,259(6)	2,328(6)	178,7(3)	110,23	3,742(7)	80
{[Cd ₂ (3-(2-pyr1,2,4-triaz (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (μ _{-1,3} -N ₃)(N ₃)](H ₂ O) _{1,5}] _n	OC	3D	3	2,254(7)	2,367(9)	179,0(1)	118,5(4)	3,972(1)	81
[Cd(μ _{-1,1} -N ₃)(3-ptz)] _n	OC	3D	3	2,361	2,360	180,00	110,4	3,8769(5)	82
[Cd ₃ (TP) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (DMA) ₂] _n •4DMA•H ₂ O	OC	3D	4	2,276(4)	2,294	178,4(9)	107,6	3,688(2)	79
[Cd ₃ (dmatrz) ₄ (μ _{-1,3} -N ₃) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃)(N ₃)] _n	OC	2D	4	2,300	2,329(3)	177,7(5)	109,87(1)	3,789(5)	83
[Cd ₃ (dmatrz) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₆]	OC	2D	4	2,329(3)	2,300(3)	177,7(5)	109,9	3,7886	84
[Cd ₃ (μ-4-mtta) ₃ (μ _{-1,1} -N ₃) ₃] _n •2,5H ₂ O	OC	3D	4	2,316(6)	2,262(7)	177,0(1)	109,4(3)	3,7886	85
[Cd ₃ (TP) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (NMP) ₂] _n •4NMP•H ₂ O	OC	3D	4	2,314(3)	2,293	178,9(6)	107,3	3,709(6)	79
[Cd ₃ (TP) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (DMI) ₂] _n •4DMI	OC	3D	4	2,290(2)	2,284	179,5(4)	108,4	3,709(8)	79
[Cd ₃ (3TMP) ₄ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂] _n •0,38H ₂ O	OC	3D	4	2,283(4)	2,334(5)	179,9(8)	106,0	3,6886	86
{[Cd ₃ (μ _{-1,1} -N ₃) ₂ (mtzb) ₄ (H ₂ O) ₂] _n •(H ₂ O) _{2,5}] _n	OC	2D	4	2,295(2)	2,294	178,1(2)	109,31	3,743(4)	87
[Cd ₂ (3-abpt)(μ _{-1,1} -N ₃) ₄] _n	OC	2D	5	2,355	2,355	178,8	94,2	3,4499(4)	88

*OC-geometria oktaedryczna, ¹długość wiązania Cd-ligand azydkowy, ²długość wiązania Cd-ligand organiczny, ³kąt między atomami azotu mostka azydkowego μ_{-1,1}, ⁴atom azotu mostka μ_{-1,1}-N₃.

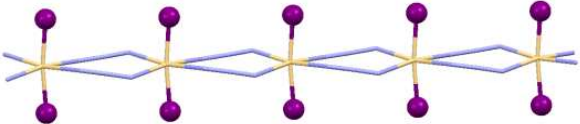
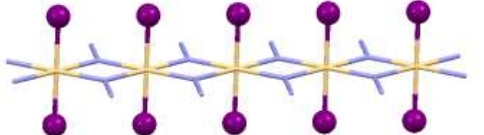
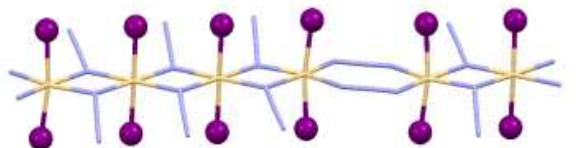
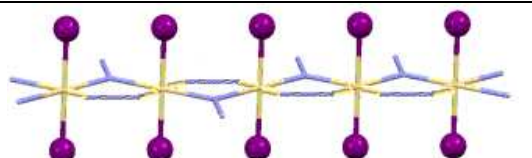
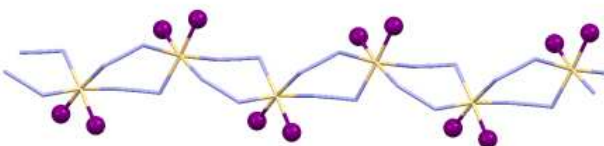
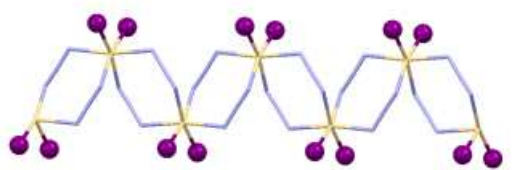
W obydwu grupach obserwuje się zarówno mostki asymetryczne, charakteryzujące się występowaniem krótkiego i długiego wiązania Cd-N, w których Δ(d_{N(1)}-d_{N(2)})>0,05Å (d_N=długość wiązania Cd-N(N₃)), jak również symetryczne mostki μ_{-1,1}-N₃ w których atomy azotu łączą się z jonami metalu tworząc wiązania Cd-N o zbliżonych długościach a Δ(d_{N(1)}-d_{N(2)})<0,05Å. Wartości długości wiązań Cd-N_{N₃} i kątów Cd-N_{N₃}-Cd dobrze korelują z wcześniej diskutowanymi długościami wiązań i kątów dla dwurdzeniowych związków kompleksowych Cd(II) opartych na podwójnym mostku typu μ_{-1,1}-N₃. W porównaniu jednak z dimerami azydkowymi kadmu(II) obserwuje się w tych związkach zwiększenie kąta Cd-N-Cd, szczególnie wyraźne w przypadku związków [Cd(2-pirazcarboxy)(μ_{-1,1}-N₃)_n] [74], [Cd₂(isonic-N-oxide)₂(μ_{-1,1}-N₃)₂(H₂O)₂]_n [75], [Cd₃(nic)₄(μ_{-1,1}-N₃)₂(H₂O)₂]_n [76], [Cd₄(3-tzba)₂(μ_{-1,1}-N₃)₄(2,2'-bipy)₃]_n•H₂O [77], [Cd(picolinato)(μ_{-1,1}-N₃)_n] [78], {[Cd₂(3-(2-pyr1,2,4-triaz)(μ_{-1,1}-N₃)₂(μ_{-1,3}-N₃)(N₃)](H₂O)_{1,5}]_n [81].

Pod względem strukturalnym jest to bardzo zróżnicowana grupa związków. Występują tutaj polimery koordynacyjne jedno-, dwu- jak i trójwymiarowe. Wymiarowość i topologia

tych połączeń uwarunkowana jest w dużym stopniu liczbą i wzajemnym rozmieszczeniem atomów donorowych oraz geometrią mostkowego liganda organicznego (tabela 6).

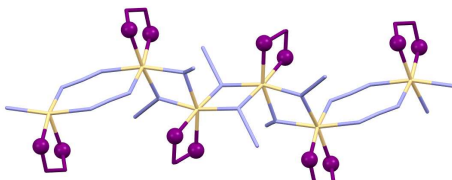
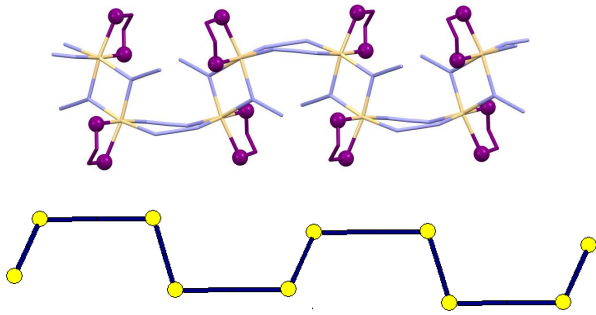
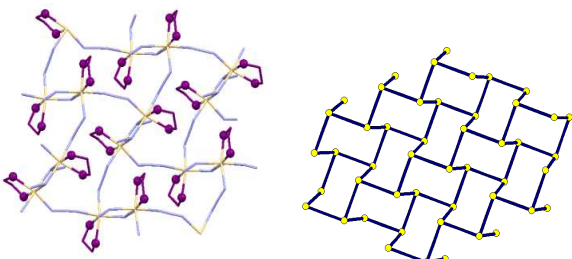
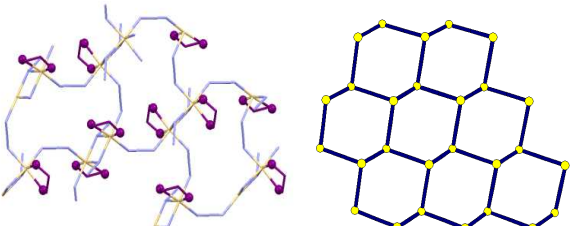
W kontekście niniejszej pracy interesującym wydaje się przedstawienie strukturalnej charakterystyki porównawczej dla azydkowych polimerów koordynacyjnych z obojętnymi ligandami N-donorowymi. Potwierdzone metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej typy struktur azydkowych polimerów koordynacyjnych kadmu(II) w zależności od sposobu koordynacji liganda N-donorowego liganda organicznego prezentuje tabela 7.

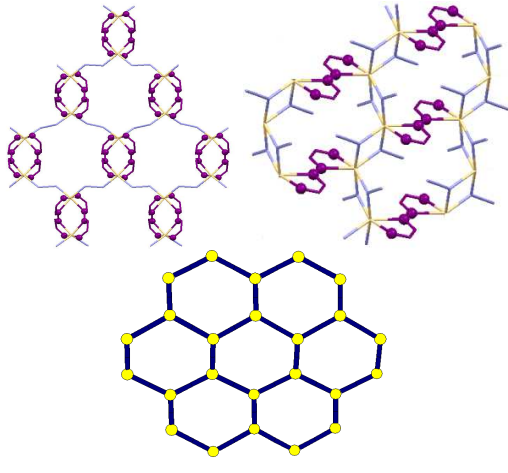
Tabela 7. Typy struktur azydkowych polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z ligandami N-donorowymi organicznymi A-monodentnymi, B-bidentnymi chelatowymi, C- koordynującymi w sposób bis(bidentny), D-tridentnymi, E-bidentnymi mostkowymi

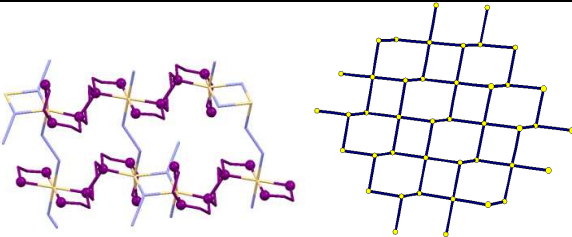
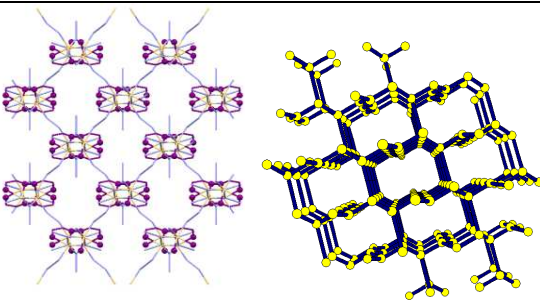
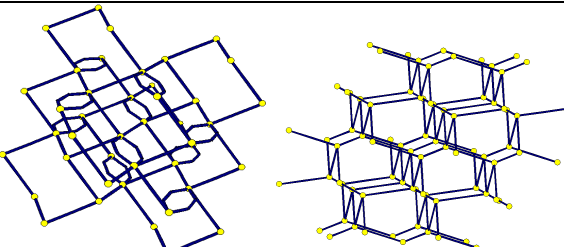
sposób koordynacji liganda N-donorowego	Wzór związku	Struktura	Topologia polimeru	Lit.
A				
MONODENTNY	$[\text{Cd}(\text{ipmf})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$		Łańcuch prosty	89
	$[\text{Cd}(3\text{-acpy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{imi})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$		Łańcuch prosty	90 91
	$[\text{Cd}(4\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$		Łańcuch prosty	90
	$[\text{Cd}(3\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$		Łańcuch prosty	90
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{phtp})_2]_n$		zyg-zag	92
	$[\text{Cd}(3,5\text{-dmp})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$		zyg-zag	93

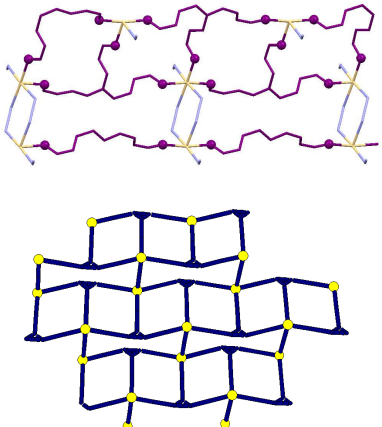
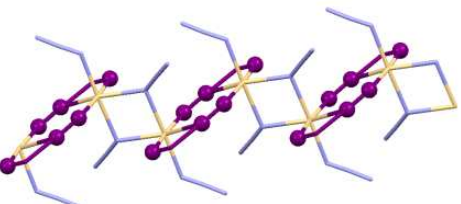
	$[\text{Cd}(\text{3-aldpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$		zyg-zag	94
	$[\text{Cd}(\text{4-ethylpyr})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$ $[\text{Cd}_2(\text{4-azpy})_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$		fala “wave like”	90 95
	$[\text{Cd}(\text{Quz})_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{dat})_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{4-Acetylpyr})_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$		(4⁴;6²), 4-c; sql	96 97 98
	$[\text{Cd}_3(\text{4-Brpy})_4(\text{N}_3)_6]_n$		(3⁴;4⁴;5²)2(3⁴; 4⁴;5⁴;6³) 5,6-c	98

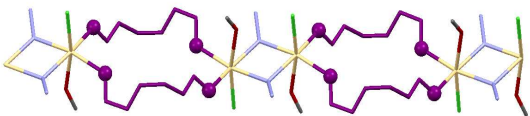
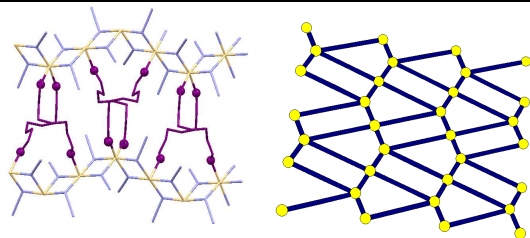
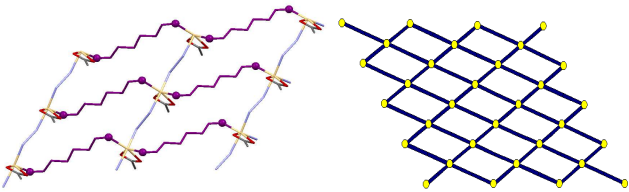
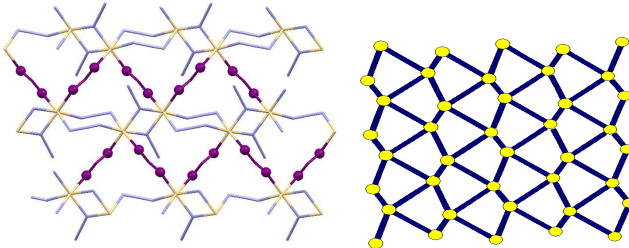
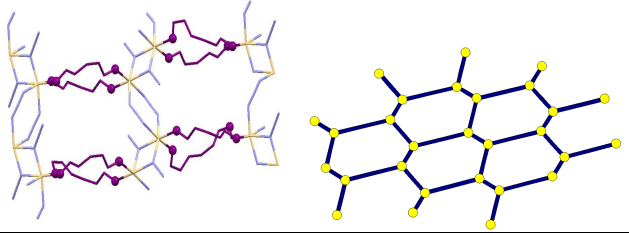
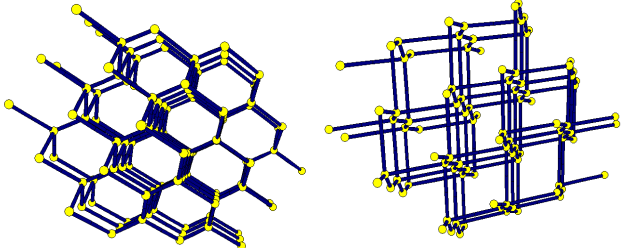
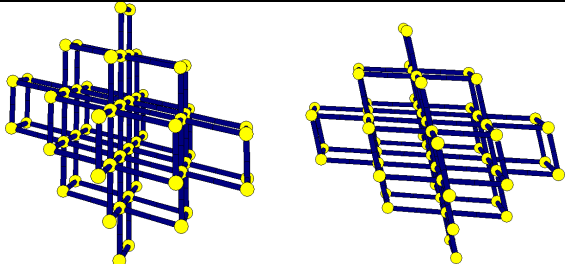
B				
BIDENTNY CHELATOWY	$\{[\text{Cd}(\text{pp})_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)](\text{ClO}_4)\}_n$		zyg-zag	99
	$[\text{Cd}(\text{dmpn})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{HaaiEt})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{biim})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{8-aminoql})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{2,2'-bipy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{phen})]_n$ $[\text{Cd}(\text{DMP})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$		zyg-zag	100 101 102 103 104 105 106 107
	$[\text{Cd}(\text{abpt})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$		zyg-zag	108
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{bdmpzm})]_n$		fala (wave-like)	109

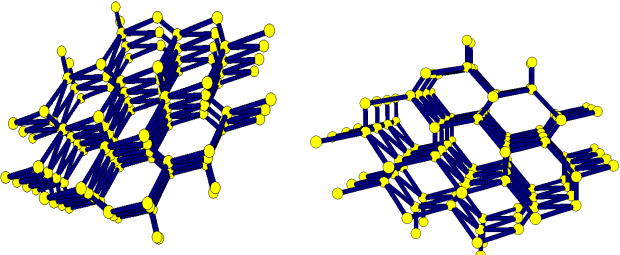
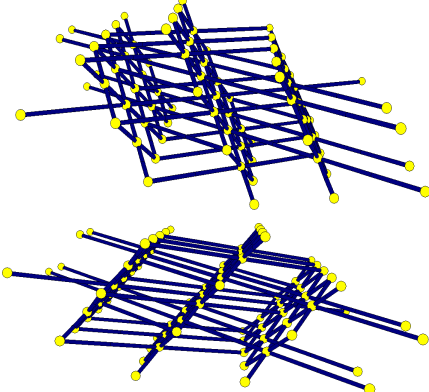
	$\{[\text{Cd}_2(\text{Et}_3\text{en})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]\}_n$			63
	$\{[\text{Cd}_4(\text{Me}_3\text{en})_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_6(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]\}_n$		schody	63
	$[\text{Cd}(\text{dmen})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$		$(3^6; 4^6; 5^3)$ 6-c; hxl (3,6)	110
	$[\text{Cd}_2(\text{Et}_2\text{Meen})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{deen})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$		(6^3) 3-c; hcb; (6,3)	107 110

C				
KOORDYNUJĄCE W SPOSÓB BIS(BIDENTYNY)	$[\text{Cd}_2(\text{bpamd})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $(\text{ClO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cd}_2(\text{bpab})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4]_n$		(6^3) 3-c; hcb; (6,3)	111

	$[\text{Cd}_3(\text{apda})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n}$		$(4;6^2)_2$ $(4^2;6^2;8^2)$ 3,4-c	112
	$[\text{Cd}_2(\text{pad})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_3(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$ $[\text{Cd}_2(\text{ppad})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_3(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$ $[\text{Cd}_2(\text{bphx})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_3(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$		(10^3) 3-c;Ths, ThSi2	111
	$[\text{Cd}(\text{bpym})_{0,5}(\text{N}_3)_2]_n$		(6^6) 4-c; dia	113

D				
TRIDENTNY TRIDENTNY MOSTKOWY	$[\text{Cd}(\text{TPT})(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$		$(3^3;4^4;5^3)$ 5-c, cem	58
TRIDENTNY (KOORDYNUJĄCE CHELATOWO I MOSTKOWO)	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{empt})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$		zyg-zag	114

E				
BIDENTNY MOSTKOWY	$[\text{Cd}_2(\text{bpmi})_2\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$		Łańcuch podwójny	115
	$[\text{Cd}(\text{btp})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	116
	$\{[\text{Cd}(\text{C}_4\text{BIm})(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{OAc})\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(4,4'\text{-oda})_2]\text{NO}_3$ $[\text{Cd}(3\text{-CNpy})(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	117 118 94
	$[\text{Cd}(4\text{Mepym})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$		$(4^4;6^2)$, 4-c sql	119
	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2(\text{Medmepyr})_2]_n$		(6^3) 3-c; hcb; (6,3)	120
	$[\text{Cd}(\text{bpmi})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{bime})]_n$ $[\text{Cd}(3\text{-ampy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{bimb})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$		(6^6) 4-c; dia	115 121 122 123
	$[\text{Cd}(\text{dmpz})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$		$(4^{12};6^3)$ 6-c; pcu (alpha-Po primitive cubic)	96

	$[\text{Cd}(3\text{-ampy})(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)\text{Cl}]_n$		$(4^4;6^6)$ 5-c; sqp; (square pyramidal net)	124
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{bpfp})]_n$		$(4^4;6^{10};8)$ 6-c;mab	125

Dane zawarte w tabeli potwierdzają dużą różnorodność strukturalną polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z obojętnymi N-donorowymi ligandami organicznymi i mostkowymi jonami azydowymi. W literaturze jako główne czynniki decydujące o sposobie koordynacji jonu azydowego i o topologii polimeru koordynacyjnego podaje się strukturę, giętkość oraz steryczne wymagania dyktowane przez czasteczkę liganda towarzyszącego. [95].

Wśród polimerów koordynacyjnych kadmu(II) zawierających w sferze koordynacji mostki azydowe i N-donorowe monodentne ligandy organiczne dominują struktury jednowymiarowe, o topologiach typu łańcucha prostego ($[\text{Cd}(\text{ipmf})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [89], $[\text{Cd}(3\text{-acpy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [90], $[\text{Cd}(\text{imi})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [91], $[\text{Cd}(4\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [90], $[\text{Cd}(3\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [90]) oraz łańcucha typu *zyg-zag*: $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{phtp})_2]_n$ [92], $[\text{Cd}(3,5\text{-dmp})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [93], $[\text{Cd}(3\text{-aldpy})(\text{H}_2\text{O})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [94]). Znane są również dwa związki, w których łańcuchy polimeryczne przybierają kształt fali (z ang. “*wave like*”): $[\text{Cd}(4\text{-ethylpyr})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [90], $[\text{Cd}_2(4\text{-azpy})_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [95]. We wszystkich tych strukturach atomy kadmu są sześciokoordynacyjne, a wielościan koordynacyjny wykazuje geometrię oktaedryczną. Jony Cd^{2+} łączą się ze sobą w jednowymiarowe struktury za pomocą podwójnych mostków typu $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, podwójnych mostków typu $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ lub za pomocą występujących naprzemiennie podwójnych mostków typu $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Parametry strukturalne ugrupowania $\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2\text{Cd}$ w tych związkach nie odbiegają od wartości szczegółowo diskutowanych dla

dwurdzeniowych kompleksów kadmu. Charakterystyka strukturalna 8-członowego pierścienia $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2\text{Cd}$ w jednowymiarowych polimerach kadmu została natomiast zawarta w tabeli 8.

Tabela 8. Charakterystyka strukturalna 8-członowego pierścienia $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2\text{Cd}$ w jednowymiarowych polimerach kadmu(II).

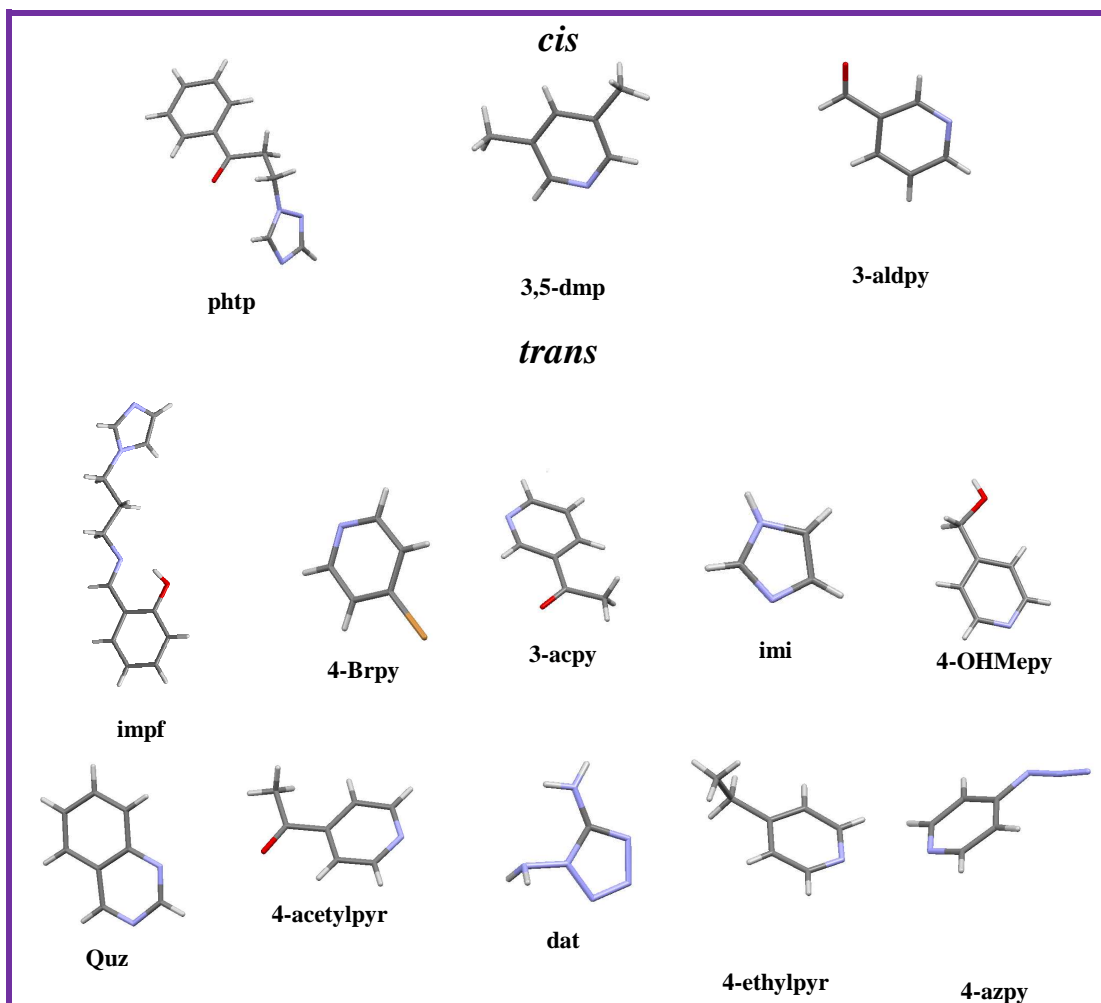
Wzór związku	długości wiązań [Å]				miary kątów [°]		Cd...Cd	Lit.
	Cd-N1 ¹	Cd-N3 ¹	N1-N2 ²	N2-N3 ²	N1-N2-N3 ³	N-Cd-N		
$[\text{Cd}(\text{ipmf})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$	2,385(5)	2,359(5)	1,182(7)	1,183(7)	176,0(5)	89,1(7)	5,706(1)	89
$[\text{Cd}(4\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$	2,320(5)	2,322(6)	1,167(6)	1,166(6)	176,8(5)	106,0(2)	5,118(3)	90
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2(\text{phtp})_2]_n$	2,312(3)	2,337(3)	1,162(4)	1,157(4)	178,1(3)	90,0(1)	5,4150(8)	92
$[\text{Cd}(3,5\text{-dmp})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$	2,362(3)	2,343(3)	1,167(5)	1,182(5)	176,7(4)	97,7(1)	5,152(2)	93
$[\text{Cd}(4\text{-ethylpyr})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$	2,345(6)	2,359(5)	1,168(8)	1,182(8)	178,6(7)	98,7(2)	5,335(1)	90
$[\text{Cd}_2(4\text{-azpy})_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$	2,381(2)	2,373(2)	1,177(2)	1,177(2)	178,2(2)	102,41(6)	5,0326(3)	95

¹ długości wiązań Cd-N(ligand azydkowy), ² długości wiązań między atomami azotu liganda azydkowego ³ kąt między atomami azotu mostka azydkowego.

Na szczególną uwagę zasługują związki $[\text{Cd}(3\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [90] oraz $[\text{Cd}(4\text{-OHMepy})_2(\text{N}_3)_2]_n$ [90]. W pierwszym z nich sąsiednie atomy kadmu są połączone podwójnym mostkiem zawierającym zarówno jon azydkowy $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ jak i $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Atomy kadmu są rozsunięte na odległość 4,220(2) Å, mniejszą niż dla podwójnego mostka $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Związek natomiast $[\text{Cd}(4\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [90] charakteryzuje się występowaniem następującej sekwencji ugrupowań azydkowych: $[-(\text{EO})_2-(\text{EO})_2-(\text{EO})_2-(\text{EE})_2]_n$, gdzie na trzy podwójne mostki $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ przypada 1 podwójny mostek $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Dotychczas taki sposób ułożenia mostków azydkowych w strukturze polimerycznej zaobserwowano tylko jeszcze dla jednego związku - $[\text{Mn}(\text{Me-nic})_2(\text{N}_3)_2]_n$ [90]. W obydwu tych związkach pojedyncze łańcuchy polimeryczne są stabilizowane przez wiązania wodorowe występujące pomiędzy atomami tlenu grup hydroksylowych dwóch sąsiednich ligandów 4-OHMepy oraz pomiędzy tymi samymi atomami tlenu oraz atomami azotu mostków azydkowych

W polimerach koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{L}^{\text{N}})_2(\text{N}_3)_2]_n$ (L^{N} - N-donorowy ligand monodentny) o topologii łańcucha prostego płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery atomy azotu pochodzące od mostkowych ligandów azydkowych, a N-donorowe ligandy organiczne zajmują pozycje aksjalne, przyjmując geometrię *trans* względem siebie. W polimerach koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{L}^{\text{N}})_2(\text{N}_3)_2]_n$ o topologii *zyg-zag* monodentne ligandy N-donorowe znajdują się w położeniu *cis* względem siebie. Wydaje się, że o sposobie ułożenia względem siebie ligandów organicznych decydują w głównej mierze ich wymagania

steryczne. Struktury przykładowych ligandów monodentnych występujących w jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych kadmu(II) przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 23. Struktury przykładowych ligandów monodentnych występujących w jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych kadmu.

W grupie polimerów koordynacyjnych kadmu zawierających w sferze koordynacji mostki azydkowe i N-donorowe ligandy organiczne koordynujące w sposób monodentny znane są także związki o strukturze dwuwymiarowej, trzy wykazujące topologię kratki kwadratowej $[\text{Cd}(\text{Quz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [96], $[\text{Cd}(\text{dat})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [97], $[\text{Cd}(4\text{-acetylpyr})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [98] i jeden o unikalnej topologii opisywanej symbolem Schläfiego $(3^4;4^4;5^2)_2(3^4;4^4;5^4;6^3)$, uwarunkowanej jednoczesnym występowaniem mostków azydkowych $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ oraz $\mu_{-1,1,1}\text{-N}_3$: $[\text{Cd}_3(4\text{-Brpy})_4(\text{N}_3)_6]_n$. W związkach $[\text{Cd}(\text{Quz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [96], $[\text{Cd}(\text{dat})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [97] i $[\text{Cd}(4\text{-acetylpyr})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ [98] każdy atom kadmu łączy się z czterema kolejnymi poprzez pojedynczy mostek typu $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Odległości między atomami kadmu mieszczą się w przedziale 6,086(2) Å – 6,631(9) Å. Sferę koordynacyjną jonów centralnych dopełniają N-donorowe ligandy organiczne w położeniach aksjalnych. Polimery koordynacyjne kadmu

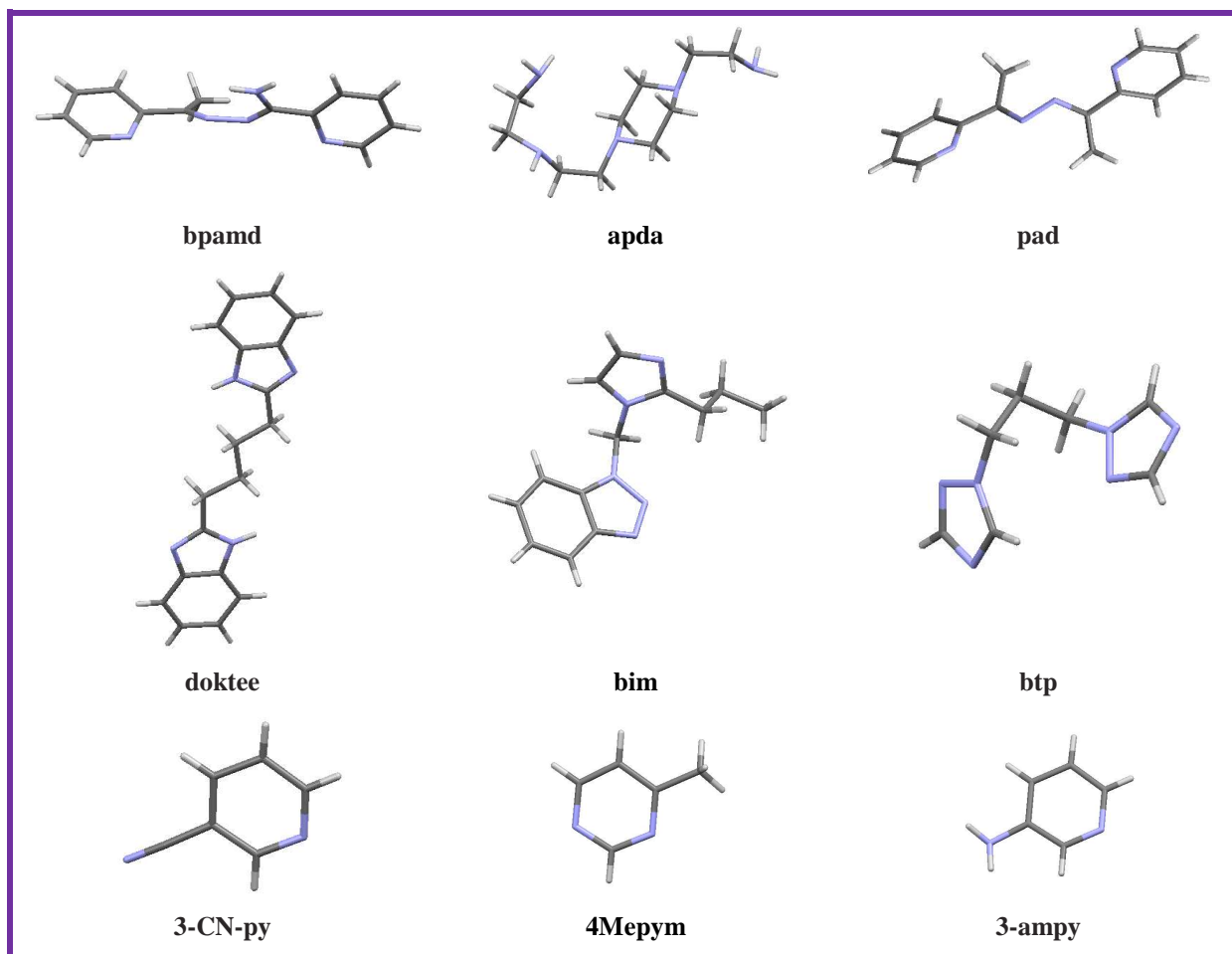
zawierające w sferze koordynacji mostki azydkowe i N-donorowe bidentne ligandy organiczne koordynujące w sposób chelatowy z reguły wykazują strukturę łańcucha typu *zyg-zag*, a atomy kadmu łączą się ze sobą podwójnymi mostkami typu $\mu_{-1,1}-N_3$. Znane są również dwie jednowymiarowe struktury polimeryczne o topologii fali (ang. “*wave like*”), potwierdzone w przypadku związków $[Cd(\mu_{-1,1}-N_3)(\mu_{-1,3}-N_3)(bdmpzm)]_n$ [109] i $\{[Cd_2(Et_3en)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2]\}_n$ [63], oraz jedna – o topologii schodów (z ang. „*stairs like*”) - stwierdzona dla $\{[Cd_4(Me_3en)_4(\mu_{-1,1}-N_3)_6(\mu_{-1,3}-N_3)_2]\}_n$ [63], w których występują naprzemiennie podwójne mostki typu $\mu_{-1,3}-N_3$ oraz $\mu_{-1,1}-N_3$.

We wszystkich jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych zawierających N-donorowe ligandy organiczne koordynujące w sposób chelatowy centra metaliczne są sześciokoordynacyjne i znajdują się w polu ligandów o geometrii zniekształconego oktaedru. Ligandy chelatowe koordynujące do sąsiednich centrów metalicznych znajdują się w położeniu *trans* względem siebie. Jednoczesna koordynacja dwóch ligandów chelatowych do jednego centrum metalicznego pozwala jedynie na utworzenie struktury jednowymiarowej opartej na pojedynczych mostkach azydkowych, która została potwierdzona tylko w przypadku $\{[Cd(pp)_2(\mu_{-1,3}-N_3)](ClO_4)]_n$ [99].

Struktura dwuwymiarowa została potwierdzona jedynie dla trzech azydkowych związków koordynacyjnych kadmu(II) z N-donorowymi chelatowymi ligandami organicznymi $[Cd_2(Et_2Meen)_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2]_n$ [107], $[Cd(deen)(\mu_{-1,1}-N_3)(\mu_{-1,3}-N_3)]_n$, [110] i $[Cd(dmen)(\mu_{-1,1}-N_3)(\mu_{-1,3}-N_3)]_n$ [110]. Pierwsze dwa wykazują strukturę plastra miodu (*hbc*). Pojedyncza warstwa zbudowana jest z dimerycznych podjednostek, składających się z atomów kadmu połączonych za pomocą podwójnych mostków $\mu_{-1,1}-N_3$, które następnie łączą się między sobą za pomocą pojedynczych mostków $\mu_{-1,3}-N_3$ w dwuwymiarową sieć. W analogiczny sposób opisać można budowę polimeru koordynacyjnego $[Cd(dmen)(\mu_{-1,1}-N_3)(\mu_{-1,3}-N_3)]_n$ [110], który w odróżnieniu od przedstawionych wyżej struktur reprezentuje topologię opisywaną symbolem Schläfiego ($3^6;4^6;5^3$) typu parkietu. W bazie CSD nie znaleziono polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z mostkami azydkowymi i tridentnymi ligandami N-donorowymi koordynującymi w sposób chelatowy. Tridentne ligandy N-donorowe koordynujące w sposób chelatowy preferują tworzenie struktur dimerycznych o ogólnym wzorze $[Cd_2(L^3)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2(N_3)_2]$. Związki te, omówione na wstępie tego rozdziału, nie zostały uwzględnione w tabeli 7.

Dużą różnorodność strukturalną stwierdza się w grupie polimerów koordynacyjnych kadmu zawierających mostkowe ligandy azydkowe oraz mostkowe obojętne N-donorowe

ligandy organiczne. Struktury przykładowych N-donorowych ligandów organicznych koordynujących do jonów kadmu w sposób mostkowy prezentuje rysunek 24.



Rysunek 24. Struktury przykładowych N-donorowych ligandów organicznych koordynujących do jonów kadmu w sposób mostkowy.

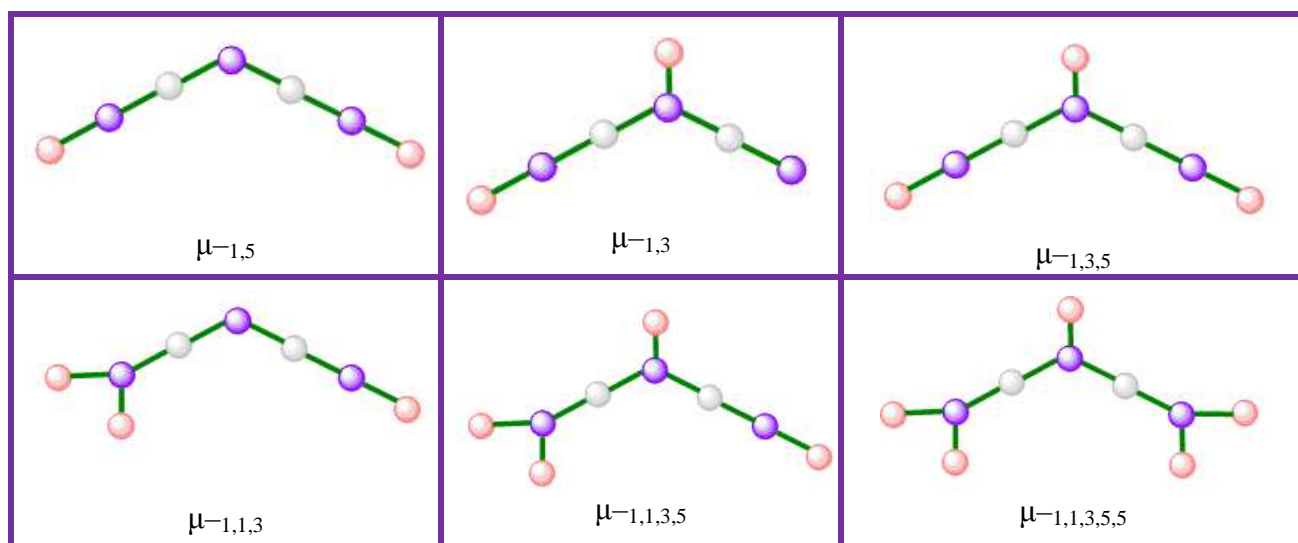
Stosowanie ligandów tego typu w połączeniu z jonami azydkowymi sprzyja tworzeniu dwu i trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych o zróżnicowanych topologiach. Struktura jednowymiarowa została potwierdzona jedynie dla dwóch związków $[\text{Cd}_2(\text{bpmi})_2\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ [115], oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{empt})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ [114]. W związkach $\{[\text{Cd}(\text{C}_4\text{BIIm})(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{OAc})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**1**) [117], $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(4,4'\text{-oda})_2]\text{NO}_3$ (**2**) [118], $[\text{Cd}(3\text{-CNpy})(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$ (**3**) [94], $[\text{Cd}_2(\text{bpamd})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**4**) [111], $[\text{Cd}_2(\text{bpab})_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4]_n$ (**5**) [111], $[\text{Cd}(\text{btp})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]_n$ (**6**) [116], $[\text{Cd}(4\text{Mepym})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)]_n$ (**7**) [119], jednowymiarowe łańcuchy oparte odpowiednio na pojedynczym mostku $\mu_{-1,3}-\text{N}_3$ (**1,2,3**), podwójnym mostku $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ (**4,5,6**) oraz mieszanych podwójnych mostkach $\mu_{-1,3}-\text{N}_3$ i $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ (**7**) łączą się ze sobą poprzez ligand organiczny w struktury dwuwymiarowe o topologii odpowiednio kratki prostokątnej (**1,2,3**), plastra miodu (**4,5**), oraz opisywanej symbolem Schläfiego (**4⁴;6²**) sieci czworokątnej. Polimer

koordynacyjny $[\text{Cd}(\text{TPT})(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ [58] jest zbudowany z dwurdzeniowych jednostek $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)\text{Cd}]$, które poprzez ligand organiczny łączą się ze sobą tworząc dwuwymiarową sieć o topologii $(3^3; 4^4; 5^3)$. Z kolei, w strukturze związku $[\text{Cd}_3(\text{apda})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n(\text{ClO}_4)_2]_n$ [112] dwurdzeniowe jednostki $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)\text{Cd}]$ rozszerzają się w struktury dwuwymiarowe poprzez cząsteczkę liganda oraz dodatkowo pojedyncze mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Związek ten tworzy sieć opisywaną symbolem $(4; 6^2)_2(4^2; 6^2; 8^2)$.

Za wyjątkowo atrakcyjne uważa się struktury trójwymiarowe. Trzy spośród jedenastu struktur trójwymiarowych $[\text{Cd}_2(\text{pad})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_3(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [111], $[\text{Cd}_2(\text{ppad})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_3(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]$ [111], $[\text{Cd}_2(\text{bphx})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_3(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [111], prezentują sieć o topologii opisywanej jako ThSi_2 , pięć kolejnych $[\text{Cd}(\text{bpym})_{0,5}(\text{N}_3)_2]_n$ [113], $[\text{Cd}(\text{bpmi})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [115], $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{bime})]_n$ [121], $[\text{Cd}(3\text{-ampy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [122], $[\text{Cd}(\text{bimb})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [123] ma topologię diamentu, a $[\text{Cd}(\text{dmpz})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ [96] wykazuje budowę sieci prymitywnej sześcienną typu pcu .

2.3.2. Dimery i polimery koordynacyjne kadmu(II) z łącznikami $\text{N}(\text{CN})_2^-$

Pierwsze doniesienia literaturowe odnośnie wykorzystania jonu dicyjanamidowego ($\text{N}(\text{CN})_2^-$, *dca*) w tworzeniu związków koordynacyjnych zostały opublikowane w 1922 roku przez Madelung i Kern'a. Ligand ten może koordynować do atomu centralnego na 8 różnych sposobów [49, 126, 127, 128]. W koordynację mostkową, trzy potencjalne miejsca donorowe liganda dicyjanoamidowego mogą być angażowane według jednego z sześciu sposobów przedstawionych na rysunku 25. Na dwa sposoby, poprzez pierwszy bądź trzeci atom azotu, ligand $\text{N}(\text{CN})_2^-$ może natomiast wiązać się z atomem centralnym w sposób terminalny.



Rysunek 25. Możliwe sposoby koordynacji mostkowej liganda $\text{N}(\text{CN})_2^-$.

W bazie Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014) znaleziono 58 połączeń koordynacyjnych kadmu(II) zawierających w swojej budowie mostkowe ligandy $N(CN)_2^-$. Wśród nich znajduje się 5 struktur dimerycznych, a pozostałe to polimery koordynacyjne. Zdecydowanie najczęściej występującym typem koordynacji w związkach kadmu z mostkami $N(CN)_2^-$ jest koordynacja $\mu_{-1,5-dca}$. Ten typ koordynacji potwierdzono we wszystkich strukturach dwurdzeniowych kadmu(II) opartych na mostku/mostkach dicyjanoamidowych. Najważniejsze parametry strukturalne tej grupy związków zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Najważniejsze parametry strukturalne dwurdzeniowych związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających pojedyncze i podwójne mostki $\mu_{-1,5-dca}$

Wzór związku	długości wiązań [Å]				miary kątów [°]			Cd...C d	Lit.
	Cd-N1 ¹	Cd-N5 ¹	N1-C1 ²	C1-N2 ²	Cd1-N1-C1 ³	C1-N2-C2 ⁴	N1-Cd-N1 ⁵		
[Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)] ₂ (PF ₆) ₂ •MeOH	2,33(1)	2,29(1)	1,13(2)	1,31(2)	152,8(9)	122(1)	82,7(3)	7,833(1)	129
[Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)] ₂ (ClO ₄) ₂ •0,66 MeOH	2,301(2)	2,358(1)	1,161(2)	1,298(2)	131,3(1)	122,2(2)	83,15(5)	7,8794(2)	130
[Cd ₂ (tptz) ₂ ($\mu_{-1,5-dca}$)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	2,287(5)	2,199(6)	1,137(7)	1,285(8)	140,3(5)	124,6(7)	88,4(2)	7,537(3)	131
[Cd ₂ (tren) ₂ ($\mu_{-1,5-dca}$)](ClO ₄) ₃	2,239(3)	2,243(2)	1,154(4)	1,307(4)	147,8(2)	120,4(3)	-	7,6062(3)	132
[Cd ₂ ($\mu_{-1,5-dca}$)(N,N'apea) ₂](ClO ₄) ₃ •H ₂ O	2,328(3)	2,303(3)	1,149(4)	1,303(4)	170,6(2)	122,1(3)	-	8,4089(4)	133

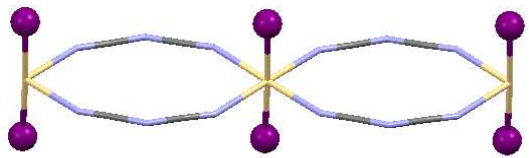
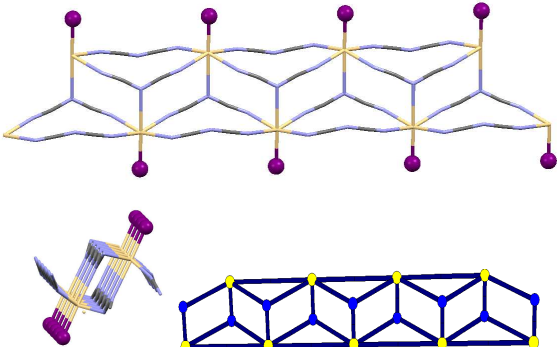
¹ długości wiązań Cd-N(ligand dicyjanoamidowy), ² długości wiązań między atomami azotu i węgla liganda dicyjanoamidowego ³kąt między atomem kadmu a atomami azotu i węgla liganda dicyjanoamidowego, ⁴kąt między atomami węgla i azotu w ligandzie dicyjanoamidowym ⁵kąt pomiędzy atomem kadmu a atomami azotu dwóch różnych mostków dicyjanoamidowych

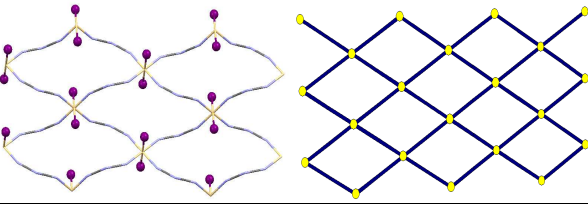
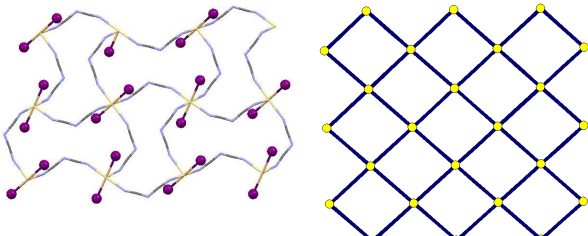
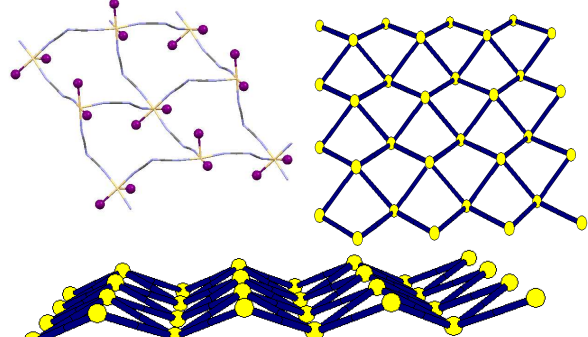
Dla związków [Cd₂(tren)₂($\mu_{-1,5-dca}$)](ClO₄)₃ [132] i [Cd₂($\mu_{-1,5-dca}$)(N,N'apea)₂](ClO₄)₃•H₂O [133] badania strukturalne potwierdziły występowanie pojedynczego mostka $\mu_{-1,5-dca}$, podczas gdy w [Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)]₂(PF₆)₂•MeOH [129], [Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)]₂(ClO₄)₂•0,66MeOH [130] i [Cd₂(tptz)₂($\mu_{-1,5-dca}$)(H₂O)₂](ClO₄)₂ [131] jony kadmu łączą się poprzez podwójny mostek di- $\mu_{-1,5-dca}$. Sferę koordynacyjną każdego z jonów w tych dwurdzeniowych związkach dopełniają tetradentne (w [Cd₂($\mu_{-1,5-dca}$)(N,N'apea)₂](ClO₄)₃•H₂O [133], [Cd₂(tren)₂($\mu_{-1,5-dca}$)](ClO₄)₃ [132], [Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)]₂(ClO₄)₂•0,66MeOH [130], [Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)]₂(PF₆)₂•MeOH [129] lub tridentne ligandy N-donorowe (w [Cd₂(tptz)₂($\mu_{-1,5-dca}$)(H₂O)₂](ClO₄)₂ [131]. W rezultacie jony kadmu(II) w [Cd₂(tptz)₂($\mu_{-1,5-dca}$)(H₂O)₂](ClO₄)₂ [131], [Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)]₂(ClO₄)₂•0,66MeOH [130] i [Cd(N,N'bpda)($\mu_{-1,5-dca}$)]₂(PF₆)₂•MeOH są sześciokoordynacyjne i znajdują się w oktaedrycznym polu ligandów. W dwóch pozostałych [Cd₂(tren)₂($\mu_{-1,5-dca}$)](ClO₄)₃ [132] i [Cd₂($\mu_{-1,5-dca}$)(N,N'apea)₂](ClO₄)₃•H₂O [133], jony Cd(II) są pięciokoordynacyjne.

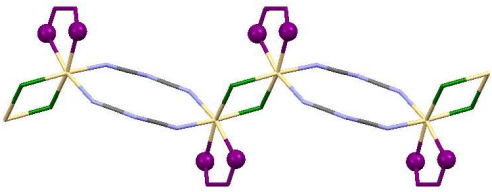
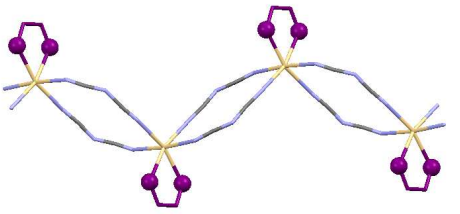
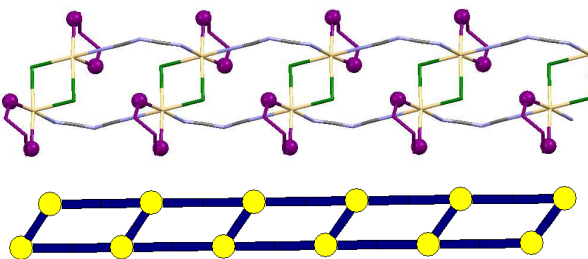
Płaszczyznę bipiramidy trygonalnej wyznaczają 3 atomy azotu liganda organicznego tris(2-aminometylo)aminy, a w położeniach apikalnych znajdują się atomy azotu liganda organicznego oraz atomy azotu mostkowego liganda $N(CN)_2^-$. W związku $[Cd_2(\mu_{-1,5-dca})(N,N'apea)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ [133], donorowe atomy azotu tetradentnego liganda organicznego wyznaczają płaszczyznę piramidy tetragonalnej, a w jej wierzchołku znajduje się atom azotu mostkowego liganda dicyjanoamidowego.

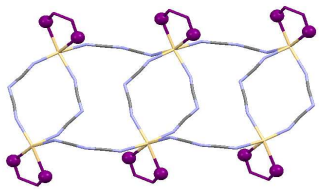
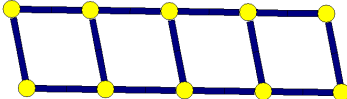
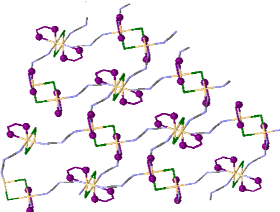
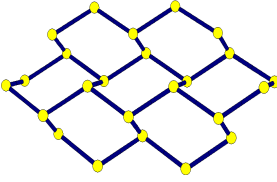
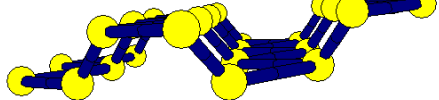
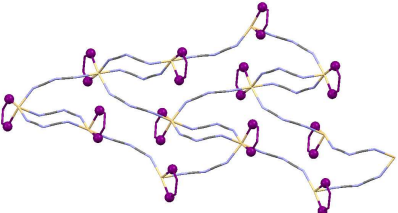
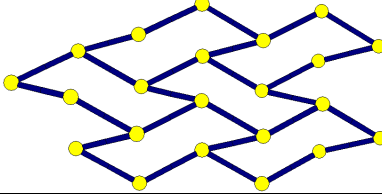
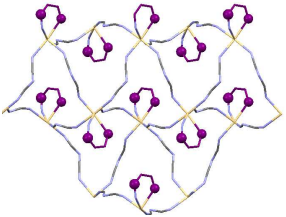
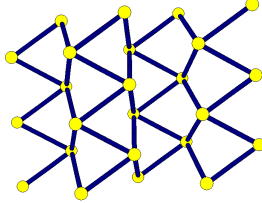
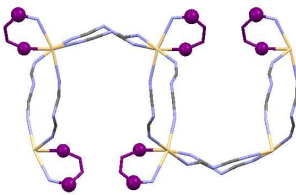
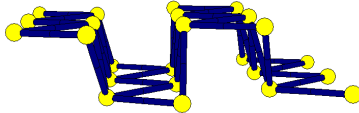
Charakterystyka strukturalna polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z N-donorowymi ligandami organicznymi i mostkowymi jonami $N(CN)_2^-$ została zawarta w tabeli 10. Podobnie jak w przypadku azydkowych polimerów kadmu(II), klasyfikacja tych związków została oparta na sposobie koordynacji N-donorowego liganda organicznego i finalnej topologii polimeru koordynacyjnego.

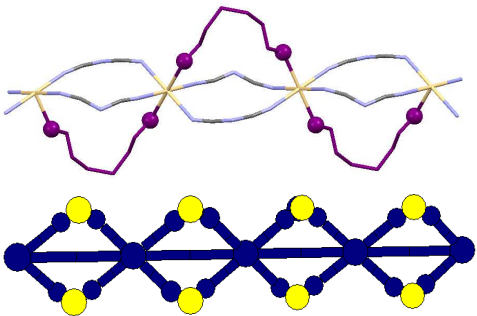
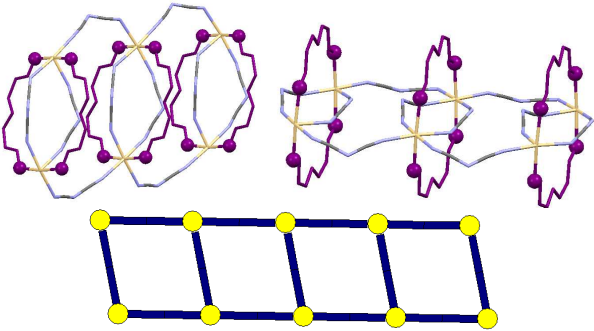
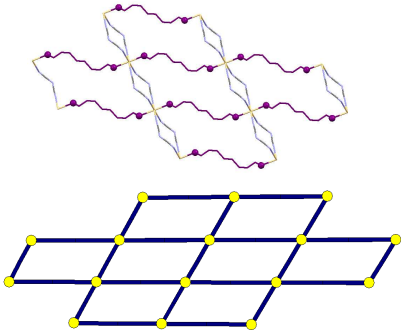
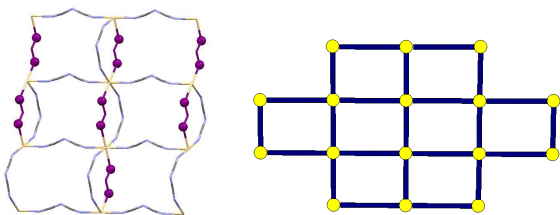
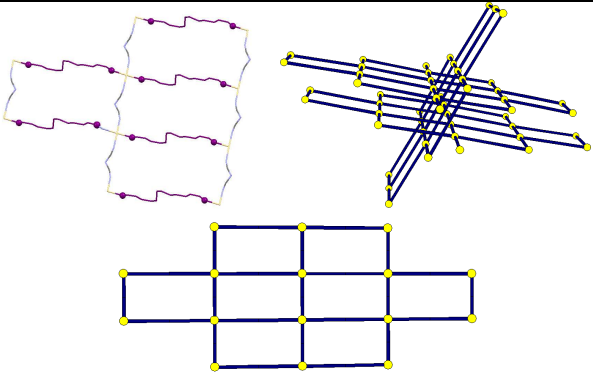
Tabela 10. Typy struktur polimerów koordynacyjnych kadmu z nieorganicznymi mostkami $N(CN)_2^-$ i ligandami N-donorowymi organicznymi: A-monodentnymi, B-bidentnymi chelatowymi, C-bidentnymi mostkowymi, D-tridentnymi, E-pentadentnymi

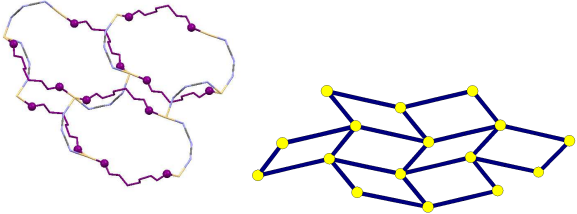
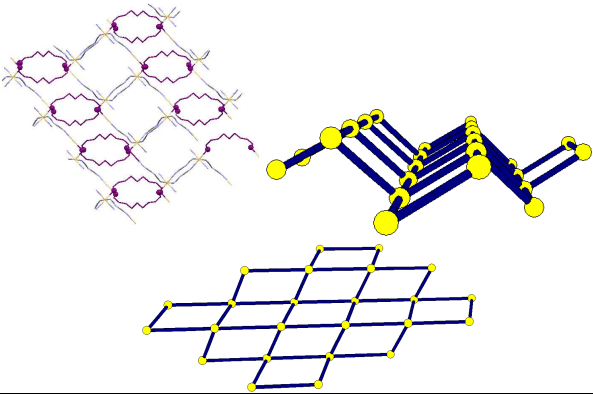
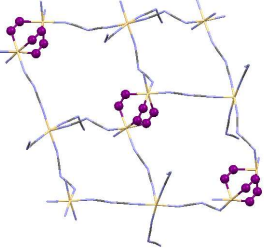
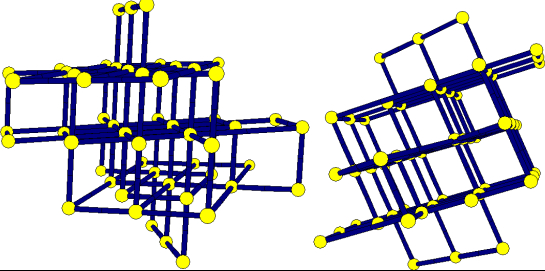
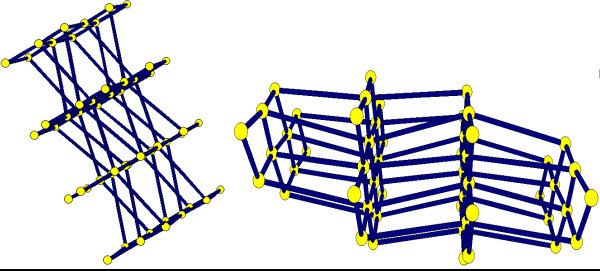
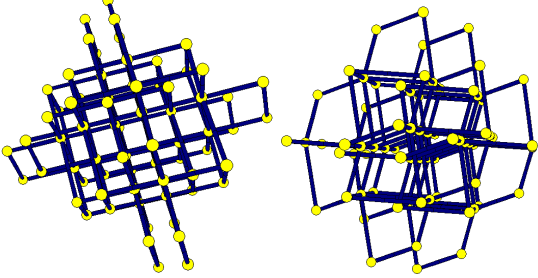
Sposób koordynacji liganda N-donorowego	Wzór związku	Struktura	Topologia	Lit.
A				
MONODENTNY	$[Cd(\mu_{-1,5-dca})_2(Im)_2]_n$ $[Cd(NITpPy)_2(\mu_{-1,5-dca})_2]_n$ $[Cd(\mu_{-1,5-dca})_2(py)_2]_n$ $[Cd(\mu_{-1,5-dca})_2(meta-ABN)_2]_n$ $[Cd(3-Bzpy)_2(\mu_{-1,5-dca})_2]_n$ $[Cd(4-py-3-yl-ltriaz)_2(\mu_{-1,5-dca})_2]_n$ $[Cd(4-Cyhydrazide)_2(\mu_{-1,5-dca})_2]_n$ $\{[Cd(\mu_{-1,5-dca})_2(4-aminobenz)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ $[Cd(\mu_{-1,5-dca})_2(4,7-phen)(H_2O)] \cdot MeOH$ $[Cd(quin)_2(\mu_{-1,5-dca})_2]_n$		łańcuch prosty	134 135 136 137 138 139 140 141 142 143
	$[Cd(\mu_{-1,5-dca})(\mu_{-1,3,5-dca})(AM-benzim)]_n$		struktura cylindryczna	144

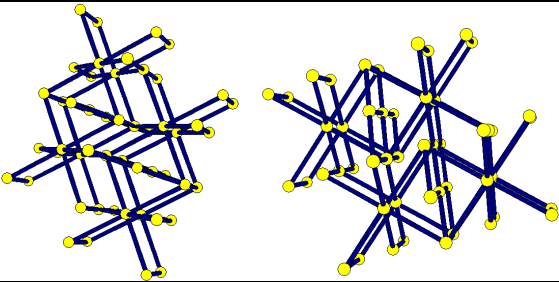
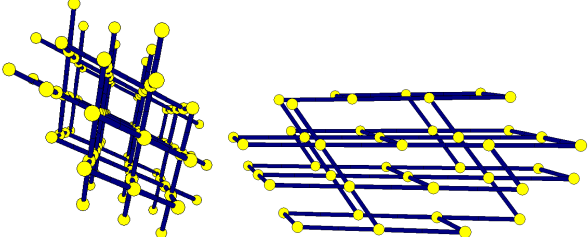
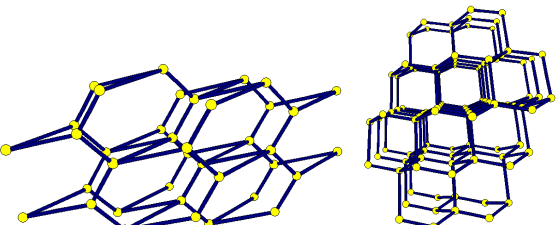
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{Mim})_2]_n$ $[\text{Cd}(4\text{-py-2-yl-ltriaz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$		kratka rombowa (4⁴;6²) 4-c; sql	134 139
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{isonicamid})_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{bim})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$		kratka kwadratowa (4⁴;6²) 4-c; sql	145 146
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(4\text{-cypy})_2]_n$		(4⁴;6²) 4-c; sql	147

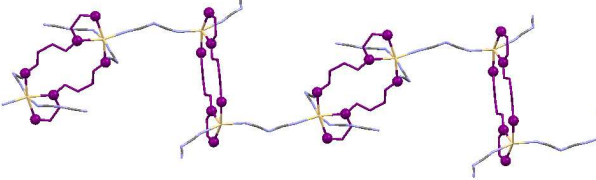
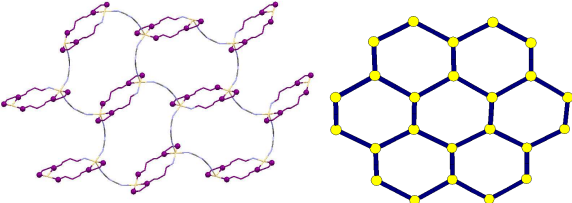
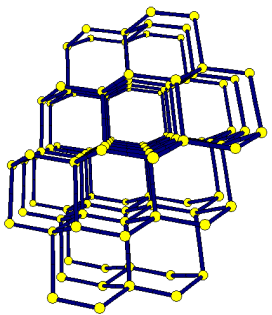
B				
BIDENTNY CHELATOWY	$[\text{Cd}(3,5\text{-dmtpyr})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{Cl})]_n$		zyg-zag	148
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(2,2'\text{-bipy})]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{deo-1,10-phen})]_n$		zyg-zag	149 150
	$[\text{CdCl}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{aepy})]_n$ $[\text{CdBr}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ampy})]_n$		drabina	151

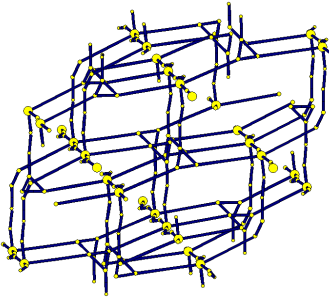
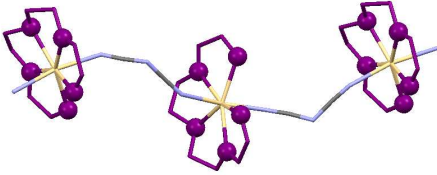
	$[\text{Cd}(1\text{-pyrbuta})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ $[\text{Cd}(1\text{-pyrmetbuta})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$	 	drabina	152
	$[\text{CdCl}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ampy})]_n$	  	(6^3) 3-c; hcb; (6,3)	151
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{phen})]_n$	 		149
	$[\text{Cd}(\text{dipm})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$	   	$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	153

C				
BIDENTNY MOSTKOWY	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{bim})]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{bpp})]_n$		łańcuch potrójny	154 155 156
	$\{[\text{Cd}_2(3\text{-bpo})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_4](\text{CH}_3\text{CN})\}_n$		drabina	157
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{btb})]_n$		kratka rombowa (4 ⁴ ;6 ²) 4-c; sql	158
	$[\text{Cd}(\text{hmt})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$		kratka prostopadna (4 ⁴ ;6 ²) 4-c; sql	159
	$[\text{Cd}(\text{BPMP})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$		kratka prostopadna (4 ⁴ ;6 ²) 4-c; sql	160

$[\text{Cd}(\text{btp})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{bpp})]_n$	 	$(4^4; 6^2)$ 4-c; sql	116 155 156
$[\{\text{Cd}_2(\text{trad})_5\} \{\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_6\}]_3$ $\bullet \text{CH}_3\text{OH}$		$(4; 6^2)2(4^2; 6^2; 8^2)$ 3,4-c	161
$[\text{Cd}_4(4\text{-bpo})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]$		$(4^4; 6^{11})$ 6-c;	157
$[\text{Cd}(4,4'\text{-bpp})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$		$(4^8; 6^7)$ 6-c; sxa	162
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{dps})]_n$ $[\text{Cd}(\text{dadpm})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$		$(4^{12}; 6^3)$ 6-c; pcu <i>(alpha-Po primitive cubic)</i>	163 164

	$\{[\text{Cd}_3(4\text{-py-3-yl-ltriaz})_3(\mu_{-1,5}\text{-dca})_6] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}\}_n$		$(4^4;5;6)(4^5;5^4;6^5;7)2(4^6;6^9)4,6\text{-c}$	139
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{dadpm})_2]_n$		$(6^5;8), 4\text{-c, cds, CdSO}_4$	165
	$[\text{Cd}(\text{bimb})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$		$(6^6)4\text{-c; dia}$	123

D				
TRIDENTNY (KOORDYNUJĄCE CHELATOWO I MOSTKOWO)	$\{[\text{Cd}_2(3,4\text{-pyrtriaz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$		schody	166
	$\{[\text{Cd}(3,4\text{-pyrtriaz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ClO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{0,25}\}_n$		plaster miodu $(6^3)3\text{-c; hcb; (6,3)}$	166
	$[\text{Cd}(3,4\text{-pyrtriaz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})\text{Cl}]_n$ $[\text{Cd}(3,4\text{-pyrtriaz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})\text{Br}]_n$		$(6^6)4\text{-c; dia}$	166

TRIDENTNY MOSTKOWY	$\{[\text{Cd}(\text{ttmb})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$		$(6^3)(6^98)$ $(3^6;4^{18};5^3;6)$ 8-c; hex	167
E				
PENTADENTNY	$[\text{Cd}(\text{N},\text{N}'\text{pyrbenztriam})$ $(\mu_{-1,5}\text{-dca})]_n(\text{ClO}_4)_n$ $[\text{Cd}(\text{N},\text{N}'\text{pyrbenztriam})$ $(\mu_{-1,5}\text{-dca})]_n(\text{PF}_6)_n$		zyg-zag	168

Analiza danych zawartych w Tabeli 10 pozwala stwierdzić, że w grupie polimerów koordynacyjnych kadmu zawierających w sferze koordynacji mostkowe jony $\text{N}(\text{CN})_2^-$ i N-donorowe monodentne ligandy organiczne dominują struktury jednowymiarowe o topologii łańcucha prostego. Topologia ta została potwierdzona dla 10 z 16 związków zawartych w tej grupie. We wszystkich tych związkach centra metaliczne są sześciokoordynacyjne i znajdują się w oktaedrycznym polu ligandów. Płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają atomy azotu czterech jonów mostkowych $\mu_{-1,5}\text{-dca}$, a w położeniach aksjalnych znajdują się z kolei atomy azotu liganda N-heterocyklicznego.

Na szczególną uwagę w grupie jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych zasługuje związek o wzorze $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\mu_{-1,3,5}\text{-dca})(\text{AM-benzim})]_n$ [144], wykazujący topologię opisywaną w literaturze jako cylindryczną (z *ang.* "tube-like"). Ten rzadki typ topologii warunkowany jest najprawdopodobniej jednoczesnym występowaniem w strukturze związku mostków $\mu_{-1,5}\text{-dca}$ jak i $\mu_{-1,3,5}\text{-dca}$. Ten drugi sposób koordynacji jonów $\text{N}(\text{CN})_2^-$ jest stosunkowo rzadko spotykany w chemii koordynacyjnej kadmu.

Wyraźnie rzadziej polimery koordynacyjne zawierające mostkowe jony $\text{N}(\text{CN})_2^-$ i N-donorowe monodentne ligandy organiczne wykazują struktury dwuwymiarowe. Do chwili obecnej otrzymano 5 związków tego typu i co ciekawe wszystkie wykazują topologię opisywaną takim samym symbolem Schläfiego ($4^4;6^2$), ale różnią się kształtem "oczek".

W związkach $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{Mim})_2]_n$ [134], $[\text{Cd}(4\text{-py-2-yl-ltriaz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [139], $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(4\text{-cypy})_2]_n$ [147] sieć przybiera kształt kratki rombowej, podczas gdy w $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{isonicamid})_2]_n$ [145] i $[\text{Cd}(\text{bim})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [146] – kratki kwadratowej.

Zauważa się także różnice w zakresie rozmieszczenia N-donorowych ligandów organicznych względem siebie. Z reguły ligandy organiczne w związkach tego typu zajmują położenia aksjalne, a w płaszczyźnie ekwatorialnej znajdują się cztery mostkowe ligandy $\text{N}(\text{CN})_2^-$ łączące każdy atom kadmu z czterema sąsiednimi. Wyjątkiem jest związek $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(4\text{-cypy})_2]_n$ [147], w którym N-donorowe ligandy organiczne zajmują położenia *cis* względem siebie. Prowadzi to do wyraźnego pofałdowania struktury dwuwymiarowej. We wszystkich tych strukturach atomy kadmu wykazują otoczenie oktaedryczne, połączone są pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,5}\text{-dca}$, a odległość między nimi mieści się w przedziale 7,117(2)-8,4071(5) Å.

W grupie związków z chelatowymi bidentnymi ligandami organicznymi dominują polimery jednowymiarowe wykazujące topologię *zyg-zag* $[\text{Cd}(3,5\text{-dmtpyr})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{Cl})]_n$ [148], $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(2,2'\text{-bipy})]_n$ [149], $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{deo-1,10-phen})]_n$ [150], lub drabiny, $[\text{CdCl}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{aepy})]_n$ [151], $[\text{CdBr}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ampy})]_n$ [151], $[\text{Cd}(1\text{-pyrbuta})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(1\text{-pyrmethbuta})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [152]. W Tabeli 10 uwzględnione zostały także struktury, w których jony $\text{Cd}(\text{II})$ łączą się ze sobą zarówno mostkowymi jonami dca^- jak i anionami halogenkowymi (Cl^- lub Br^-). W $[\text{Cd}(3,5\text{-dmtpyr})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{Cl})]_n$ [148] podwójne mostki dicyjanoamidowe występują naprzemiennie z podwójnymi mostkami chlorkowymi, natomiast w $[\text{CdCl}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{aepy})]_n$ [151] i $[\text{CdBr}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ampy})]_n$ [151] o topologii drabiny mostkowe jony X^- tworzą "szczeble". W przypadku trzech związków badania rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziły koordynacyjną strukturę dwuwymiarową: o topologii plastra miodu dla $[\text{CdCl}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ampy})]_n$ [151], $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{phen})]_n$ [149], oraz typu *sql* opisywaną symbolem Schläfiego ($4^4;6^2$) dla $[\text{Cd}(\text{dipm})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [153].

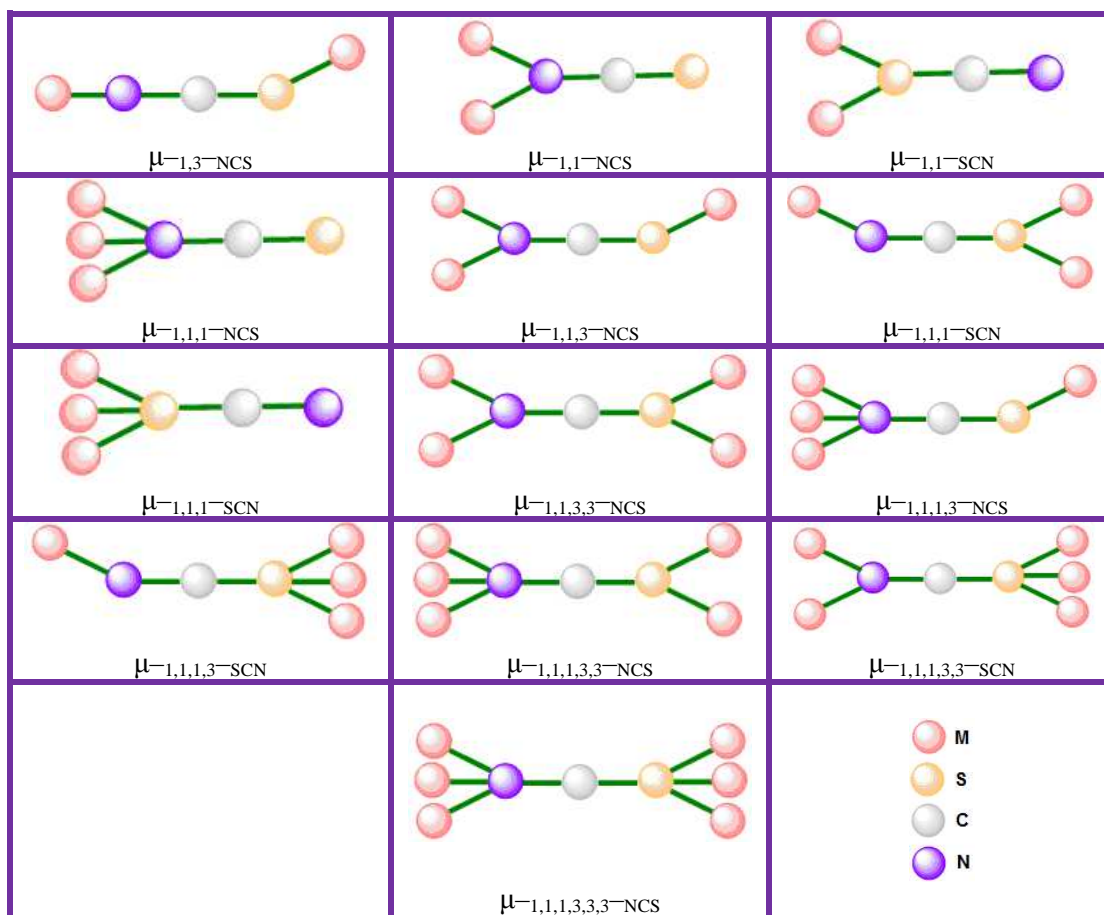
Największą różnorodność strukturalną stwierdza się w przypadku polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z mostkami dicyjanoamidowymi i N-donorowymi obojętnymi ligandami organicznymi (bi- i tridentnymi) koordynującymi w sposób mostkowy. W tej grupie występują zarówno struktury jedno-, dwu- jak i trójwymiarowe. Związki $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{bpp})]_n$ [155, 156], $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{bim})]_n$ [154] wykazują topologię łańcucha potrójnego, w których centra metaliczne łączą się ze sobą podwójnym mostkiem $\text{di-}\mu_{-1,5}\text{-dca}$ oraz za pomocą liganda organicznego. Polimer $\{[\text{Cd}_2(3\text{-bpo})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_4](\text{CH}_3\text{CN})\}_n$ [157] ma topologię drabiny analogiczną do opisywanej uprzednio dla związków $[\text{Cd}(1\text{-pyrbuta})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, i $[\text{Cd}(1\text{-pyrmethbuta})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [152] z ligandami chelatowymi, przy czym bidentny ligand chelatowy w $\{[\text{Cd}_2(3\text{-bpo})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_4](\text{CH}_3\text{CN})\}_n$ zastąpiony jest dwoma cząsteczkami bidentnego liganda mostkowego, tworzącego dodatkowe "szczeble" w drabinie.

Łańcuchy w strukturze związku $\{[\text{Cd}_2(3,4\text{-pyrtriaz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ [166], układają się natomiast w kształcie ‘schodów’. Pięć z siedmiu dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych tych grup wykazuje strukturę opisywaną symbolem Schläfiego ($4^4;6^2$) o topologii kratki prostokątnej dla $[\text{Cd}(\text{hmt})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [159] i $[\text{Cd}(\text{BPMP})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [160] lub kratki, w której powtarzalny motyw ma kształt równoległoboku w przypadku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{btb})]_n$ [158], $[\text{Cd}(\text{btp})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [116], $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{bpp})]_n$ [155, 156]. Topologię plastra miodu (*hcb*) natomiast stwierdzono dla $\{[\text{Cd}(3,4\text{-pyrtriaz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{ClO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{0,25}\}_n$ [166], zawierającego ligand tridentny koordynujący jednocześnie w sposób chelatowy i mostkowy. Trójwymiarowe struktury koordynacyjne wykazuje 8 związków w opisywanej grupie, w tym $[\text{Cd}(\text{bimb})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ [123], $[\text{Cd}(3,4\text{-pyrtriaz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})\text{Cl}]_n$ i $[\text{Cd}(3,4\text{-pyrtriaz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})\text{Br}]_n$ [166] prezentują struktury typu diamentu, a $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{dadpm})_2]_n$ [165] – typu CdSO_4 .

W bazie Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014) znaleziono również dwa polimery koordynacyjne kadmu(II) z ligandami pentadentnymi w sferze koordynacji $[\text{Cd}(\text{N,N'pyrbenztriam})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_n(\text{ClO}_4)_n$ oraz $[\text{Cd}(\text{N,N'pyrbenztriam})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_n(\text{PF}_6)_n$ [168]. Obydwa łańcuch polimeryczne przybierają kształt *zyg-zag*, a jony $\text{Cd}(\text{II})$ połączone są za pomocą pojedynczych mostków dicyjanoamidowych.

2.3.3. Dimery i polimery koordynacyjne kadmu(II) z łącznikami SCN^-

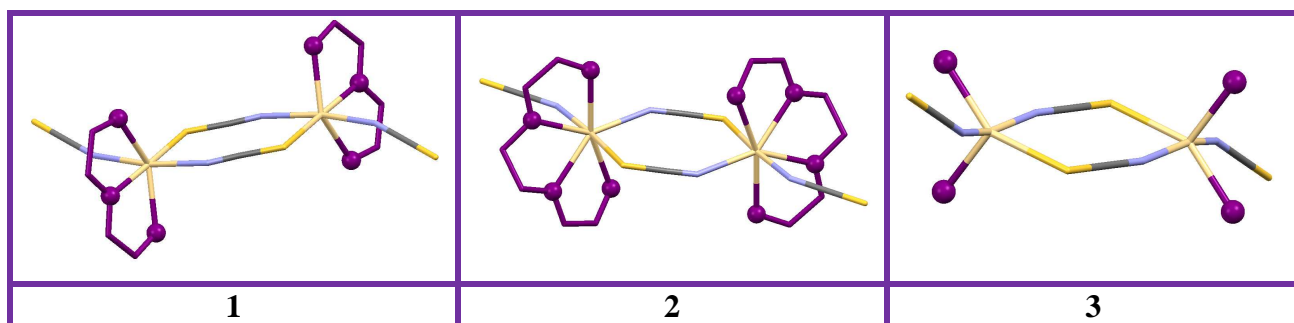
Jon tiocyjanianowy w przeciwieństwie do jonu azydowego posiada dwa nierównocenne atomy donorowe N i S. Zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona jon metalu M^{n+} będący twardym kwasem koordynuje do jonu tiocyjanianowego poprzez twardszy atom azotu, podczas gdy miękki atom siarki jonu SCN^- wiąże się z jonami metalu M^{n+} będącymi miękkimi kwasami. Jon kadmu(II) wyróżnia się tym, że wykazuje zdolność do łączenia się z jonem tiocyjanianowym zarówno przez atom azotu jak i siarki. Sposoby mostkowej koordynacji jonu tiocyjanianowego przedstawiono na rysunku 26 [8, 169, 170, 171, 172].



Rysunek 26. Sposoby mostkowej koordynacji liganda tiocyjanianowego.

W bazie Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014) znaleziono 93 struktury kadmu(II) zawierające w swojej budowie mostkowe ligandy SCN^- , wśród nich 78 polimerów koordynacyjnych i 13 struktur dimerycznych. Zdecydowanie najczęstszym typem koordynacji mostkowej jest koordynacja $\mu-1,3\text{-NCS}$. Została potwierdzona w przypadku wszystkich struktur dimerycznych i dominuje również w polimerach koordynacyjnych kadmu(II). Dla tych ostatnich w kilku przypadkach potwierdzono również występowanie dodatkowo koordynacji typu $\mu-1,1$ oraz $\mu-1,1,3\text{-NCS/SCN}$.

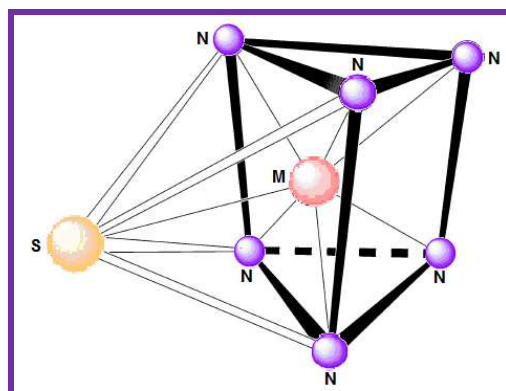
Związki dimeryczne kadmu(II) oparte na mostkach SCN^- zasadniczo można podzielić na trzy grupy, których struktury schematycznie przedstawiono na rysunku 27.



Rysunek 27. Typy struktur związków dimerycznych kadmu(II) opartych na mostkach SCN^- .

Pierwsza grupa obejmuje dwurdzeniowe związki koordynacyjne, w których atomy kadmu(II) mają otoczenie oktaedryczne i połączone są podwójnym mostkiem tiocyjanianowym. Sferę koordynacji dopełniają tridentne ligandy chelatowe, tworzące wraz z jednym atomem siarki mostka $\mu_{-1,3}$ -NCS płaszczyznę ekwatorialną, podczas gdy w pozycjach aksjalnych znajdują się dwa atomy azotu: mostkowego oraz terminalnie skoordynowanego liganda NCS^- . Wydaje się, że podobnie jak w przypadku związków koordynacyjnych kadmu z mostkowymi ligandami azydkowymi, obecność tridentnego liganda chelatowego i w tym przypadku sprzyja tworzeniu struktur dimerycznych. Zgodnie z przeszukiwaniem bazy Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014), grupa ta obejmuje 9 dimerów o wzorach: $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2(1\text{-(2-pyr)ethetha})_2]$ [173], $[\text{Cd}_2(\text{pyrterpy})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]$ [67], $[\text{Cd}_2(\text{IPEA})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]$ [64], $[\text{Cd}(\text{diethpyrbenzamine})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{SCN})]_2$ [174], $[\text{Cd}(\text{NCS})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{diethpyrethamine})]_2$ [175], $[\text{Cd}(\text{dmpyrmehy})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_2$ [61], $[\text{Cd}_2(\text{DMPA})_2(\text{NCS})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2]$ [70], $\{[\text{Cd}(\text{tpty})(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{COO})][\text{Cd}(\text{tpty})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_2\}$ [72], $[\text{Cd}(\text{dmpp})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_2$ [176].

W grupie związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających mostkowy ligand SCN^- i tetradentne ligandy chelatowe znaleziono co prawda jedną strukturę polimeryczną $[\text{Cd}(\text{bpfd})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_n$ [177] o topologii łańcucha typu *zyg-zag*, ale i w tym przypadku podobnie jak dla tridentnych ligandów chelatowych obserwuje się większą preferencję do tworzenia połączeń dimerycznych. Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej dotychczas potwierdzono struktury 3 dimerów kadmu(II) z tetradentnymi organicznymi N-donorowymi ligandami chelatowymi. We wszystkich tych związkach atomy kadmu(II) są siedmiokoordynacyjne. W $[\text{Cd}(\text{bpbe})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_2$ [69] jony Cd^{2+} znajdują się w polu ligandów o geometrii bipiramidy pentagonalnej. Płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają atomy azotu liganda organicznego oraz jeden atom azotu mostkowego liganda SCN^- , podczas gdy pozycje apikalne zajmują atom siarki drugiego ugrupowania mostkowego oraz atom azotu terminalnie skoordynowanego liganda NCS^- . W dwóch pozostałych strukturach tej grupy $[\text{Cd}(\text{pyrbenzdihydra})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ [178] oraz $[\text{Cd}(\text{PYCA})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_2(\text{CH}_3\text{OH})$ [179], wielościany koordynacyjne wokół jonów kadmu(II) wykazują geometrię pryzmatu trygonalnego z dodatkowym wierzchołkiem (rysunek 28) [178].



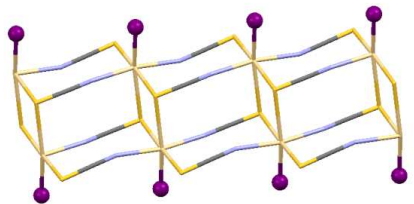
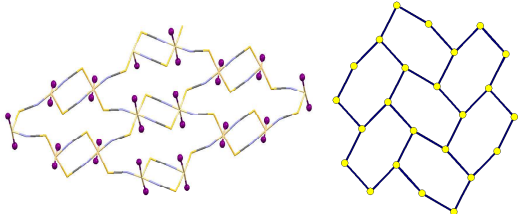
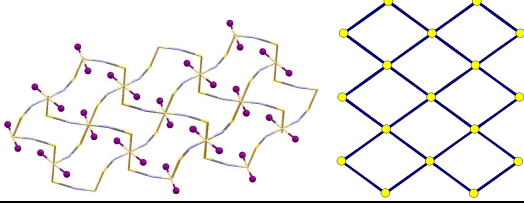
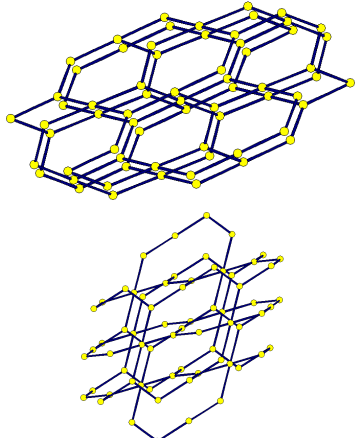
Rysunek 28. Schematyczne ułożenie atomów wokół centrum metalicznego o geometrii pryzmatu trygonalnego z dodatkowym wierzchołkiem [178].

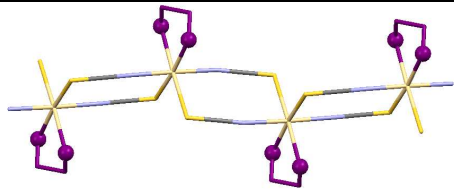
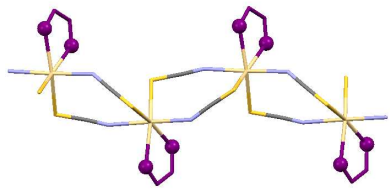
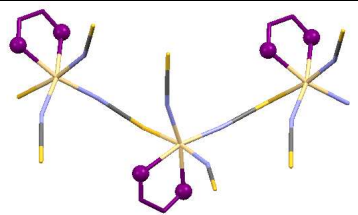
Trzecia grupa obejmuje związki dwurdzeniowe zawierające monodentne ligandy organiczne i mostkowe jony SCN^- . Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej została dotychczas potwierdzona tylko jedna struktura tego typu, dla związku $[\text{Cd}_2(2\text{-methbenz})_4(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]$ [180] z 2-metylobenzimidazolem jako ligandem towarzyszącym. W związku tym atomy kadmu(II) są pięciokoordynacyjne i znajdują się w polu ligandów o geometrii piramidy tetragonalnej, której podstawa wyznaczana jest przez atom azotu cząsteczki liganda organicznego, atom siarki i atom azotu liganda $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$, oraz atom azotu skoordynowanego terminalnie jonu SCN^- . Pozycję apikalną zajmuje natomiast atom azotu drugiego liganda organicznego.

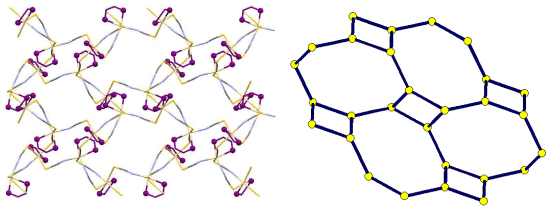
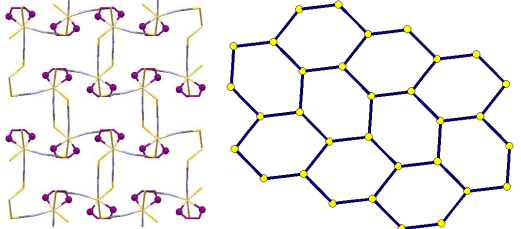
Charakterystyka strukturalna polimerów koordynacyjnych kadmu(II) znalezionych w bazie Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014), w których jako ligandy występują N-donorowe związki organiczne i mostkowe jony SCN^- została zawarta w tabeli 11. Klasyfikacja tych związków podobnie jak dla uprzednio opisywanych grup z mostkowymi ligandami azydkowymi i dicyjanoamidowymi została oparta na sposobie koordynacji N-donorowego liganda organicznego i finalnej topologii polimeru koordynacyjnego.

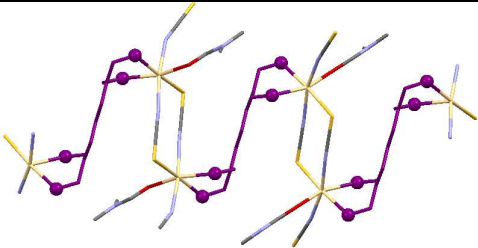
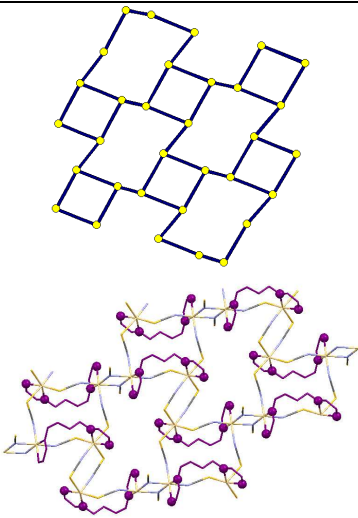
Tabela 11. Typy struktur polimerów koordynacyjnych kadmu z nieorganicznymi mostkami SCN^- i ligandami N-donorowymi organicznymi: A-monodentnymi, B-bidentnymi chelatowymi, C- koordynującymi w sposób bis-bidentny, D-bidentnymi mostkowymi, E-tridentnymi koordynującymi w sposób mostkowy i chelatowy, F-koordynującymi bis-tridentnie, G-tridentnymi mostkowymi, H-tetradentnymi

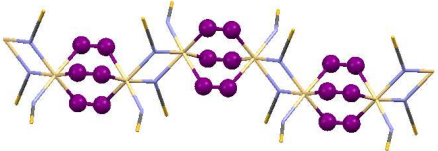
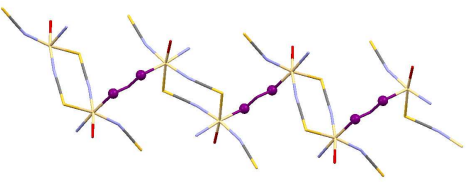
Sposób koordynacji liganda N-donorowego	Wzór związku	Struktura	Topologia	Lit.
A				
MONODENTNY	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{pyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(4\text{-methpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(4\text{-acetylpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{aniline-N})_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{hmt})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(4\text{-ethylpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(4\text{-py-2-yl-triaz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$		łańcuch prosty	181 182 183 184 185 186 187 139
	$[\text{Cd}(1,2,4\text{-trz})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(3\text{-methpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{benzamine})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(2\text{-Clpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(2\text{-Cltriazpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(3,4\text{-triaz-malonitr})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ $[\text{Cd}(3\text{-Hpya})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(3\text{-bromopyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(3\text{-chloropyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{trans-styr-pyr})_2 \cdot 2(\text{tran-sstyr-pyr})]_n$ $\{[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(4\text{-Hpy-pzH})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{NCS})_4]_n\}$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(3\text{-acetylpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{hydroxybenzah})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(4\text{-tertbut})(3\text{-tertbut})]_n$		łańcuch prosty	188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{tmtp})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{nicoacid})_2]_n \cdot (\text{nicoacid})$		łańcuch prosty	201 202
	$[\text{Cd}(4\text{-Clpy})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-methpyr})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-amnthz})_2]_n$		fala "wave like"	94 203 204 205

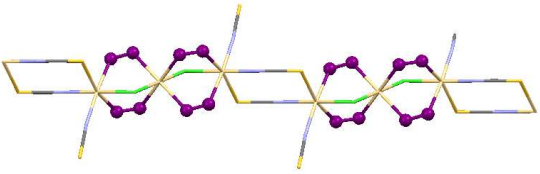
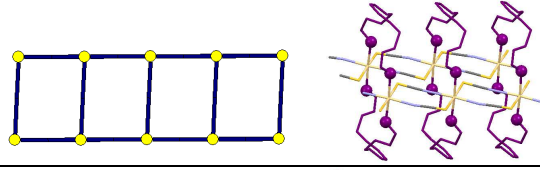
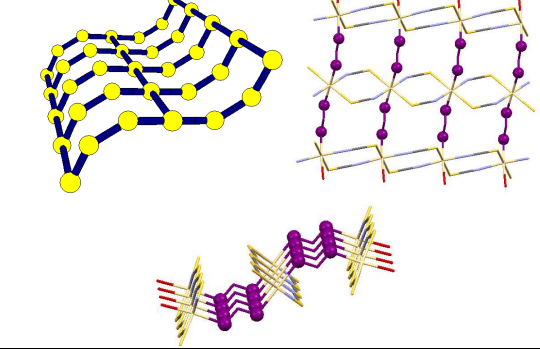
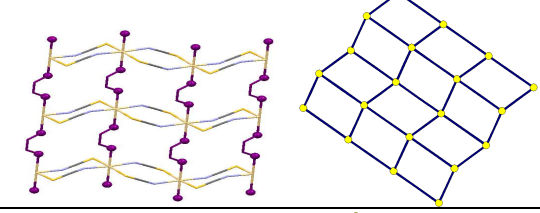
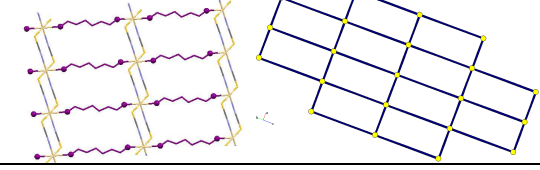
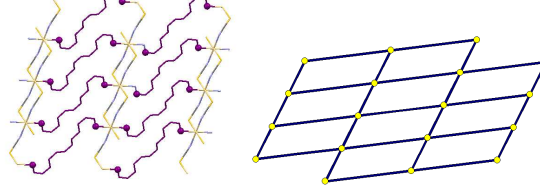
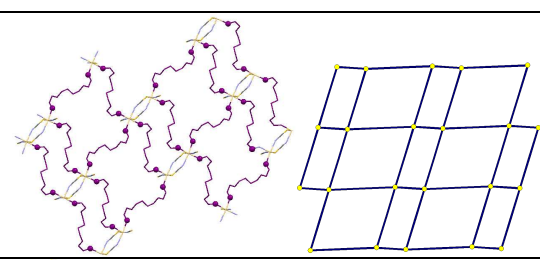
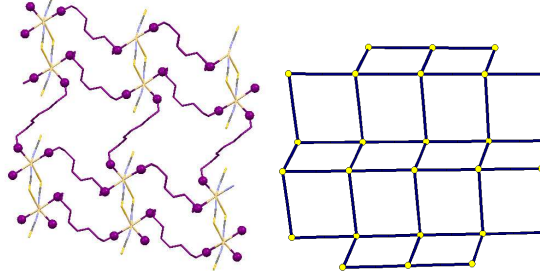
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\mu_{-1,1,3}\text{-NCS}(4\text{-ethylpyr}))_n]$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\mu_{-1,1,3}\text{-NCS}(\text{pyridine}))_n]$		"tunnel"	187 181
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-methan})_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{isonicamid})_2]_n$ $\bullet 1/2(9,10\text{-dcantracen})$		(6^3) 3-c; hcb; $(6,3)$	206 207
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{nicamid})_2]_n \bullet \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{isonicamid})_2]_n$ $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{triazpyr})_2]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	202 208
	$[(\text{Hdabco})_2\text{Cd}_3(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_8]_n$		$(8^3)_2(8^5;10)$ 3,4-c, fsh- 3,4	209

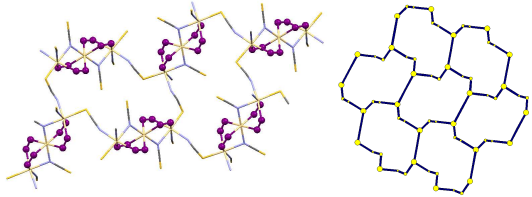
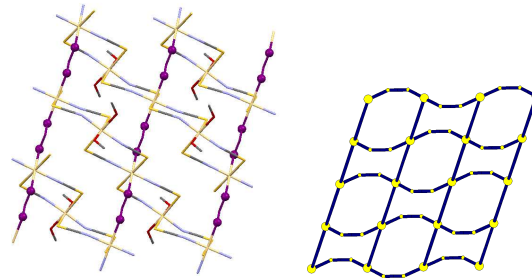
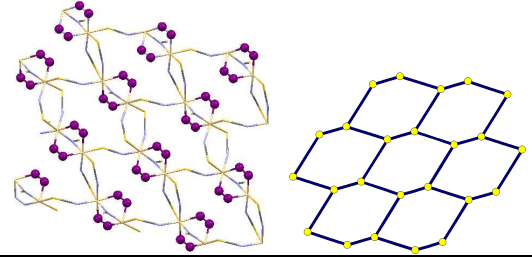
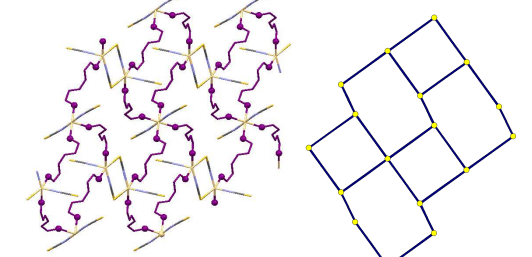
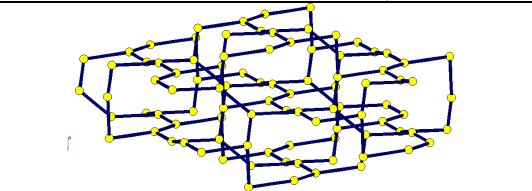
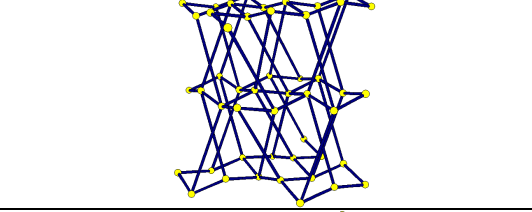
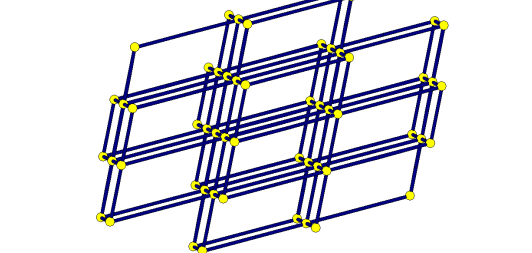
B				
BIDENTNY CHELATOWY	$[\text{Cd}(\text{tmen})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2]_n$ $[\text{Cd}(\text{me}_2\text{tn})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$		zig-zag	210 211
	$[\text{Cd}(\text{PDPT})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$		zig-zag	212
	$[\text{Cd}(\text{methpyrethamine})(\text{NCS})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})]_n$		zig-zag	213

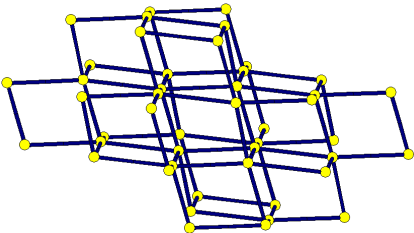
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(1,2\text{-propamine})]_n$		$(4;8^2)$ 3-c, fes	214
	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(2,2'\text{-bipy})]_n$		(6^3) 3-c; hcb; (6,3)	215

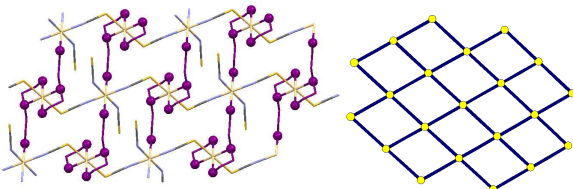
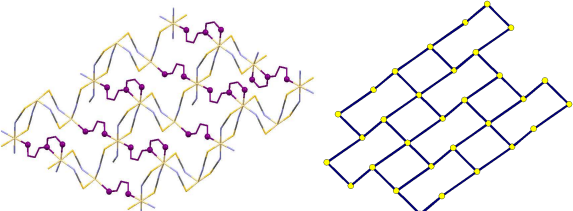
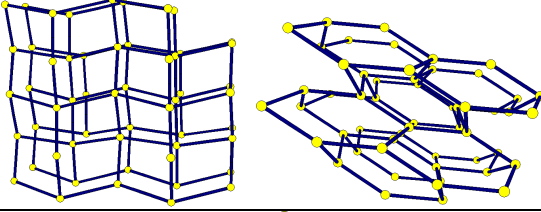
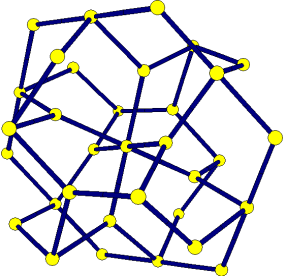
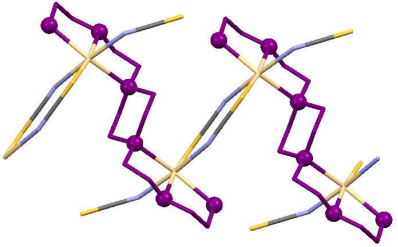
C				
KOORDYNUJĄCE W SPOSÓB BIS(BIDENTNY)	$[\text{Cd}_2(\text{tpda})(\text{DMF})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2]_n$		Pseudo helikalna	216
	$\{[\text{Cd}_2(\text{N},\text{N}'\text{-pyrbenzamine})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_4] \cdot 0,24(\text{CH}_3\text{OH})\}_n$		$(4;8^2)$ 3-c, fes	217

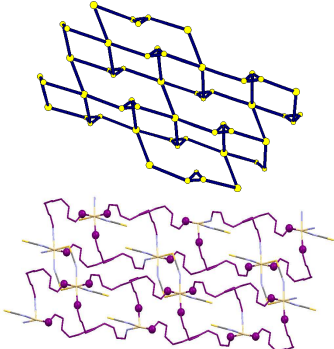
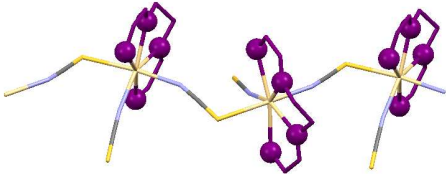
D				
BIDENTNY MOSTKOWY	$[\text{Cd}_2(4\text{-t-butyl-1,2,4-triazol-N1,N2})_3(\mu_{-1,1}\text{-SCN})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ $[\text{Cd}_2(\text{trad})_3(\mu_{-1,1}\text{-NCS})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2]_n$		schody	218 161
	$[\text{Cd}_2(\text{htm})_3(\text{SCN})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$		zig-zag	219

$\{[\text{Cd}_3(\text{deatrz})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$		łańcuch prosty	220
$[\text{Cd}(\text{dtmp})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}]_n$ $[\text{Cd}(\text{dtcp})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}]_n$		'tunel'	221
$[\text{Cd}_3(\mu_2\text{-hmt})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$		podwójna drabina	186
$[\text{Cd}(\text{pyr})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	222
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{bta})]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	223
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(1,4\text{-pyrbenz})]_n$ $\{[\text{Cd}(\text{pyrinaphimid})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2\cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})]_n\}$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	224 225
$[\text{Cd}(1,4\text{-imidbut})\cdot 1,5(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	56
$[\text{Cd}_2(\text{p-XBPZ})_3(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	226

$\{[\text{Cd}_3(\text{dmtrz})_4(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_4(\mu_{-1,1}\text{-NCS})(\text{SCN})]\}_n$		$(8^3)_2(8)$ 2,3-c “honeycomb-like” typu plastra miodu	220
$[\text{Cd}_2(\text{urotrop})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_4(\text{MeOH})_2]_n$		$(6^4;8;10)(6)$ 2,4-c	227
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{pyrid})]_n$		(6^3) 3-c; hcb; (6,3)	228
$[\text{Cd}_3(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_4(\text{NCS})_2(1,2,4\text{-triazole})_4]_n$		$(4;6^2)_2(4^2;6^2;8^2); 3,4\text{-c}$	229
$\{[\text{Cd}(\text{dmtrz})(\text{SCN})_2]\}_n$		(10^3) 3-c; Ths, ThSi2	220
$[\text{Cd}(\text{dtcp})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$		$(4^2;6^8)_3$ 5-c net	221
$\{[\text{Cd}(\text{bpa})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]\}_n$		$(4^{12};6^3)$ 6-c; pcu (alpha-Po primitive cubic)	230

	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-methylpyrazine})]_n$ $[\text{Cd}(4\text{-pyrmetaminotriaz})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$		$(4^4;6^6)$ 5-c; nov	231 232
--	--	--	--------------------------------	------------

E				
TRIDENTNY (KOORDYNUJĄCE W SPOSÓB CHELATOWY I MOSTKOWY)	$[\text{Cd}_2(2\text{-ametham})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2]_n$ $[(\text{Cd}(\text{ben})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2)]_n$		$(4^4;6^2)$ 4-c; sql	233 234
	$[\text{Cd}_3(4\text{-pyrmetamtr})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_6]_n$		$(4;6^2)_2(4^2;6^2;8^2)$ 3,4-c	235
	$[\text{Cd}(2\text{-amethpropam})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})]_n$		(6^6) 4-c; dia	236
	$[\text{Cd}_3(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_6(\text{medien})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cd}_3(\text{dien})_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$		$(6^{12};8^3)(6^3)_2$ 3,6-c pyr/pyrite	237 238
F				
KOORDYNUJĄCE BIS(TRIDENTNIE)	$[\text{Cd}_2(\text{bpda})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]_n$		zyg-zag	112
G				

TRIDENTNY MOSTKOWY	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{ttmb})]_n$		$(3^3;4^4;5^3)$ 5-c, cem	239
H				
TETRADENTNY	$[\text{Cd}(\text{bpfd})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_n$		zyg-zag	177

Wśród polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z monodentnymi obojętnymi ligandami N-donorowymi i łącznikami tiocyjanianowymi dominującymi są jednowymiarowe połączenia koordynacyjne. Strukturę 1D potwierdzono w przypadku 28 związków. Z reguły, związki te wykazują topologię łańcucha prostego (23 struktury), rzadziej łańcucha w kształcie fali (3 związki). W przypadku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\mu_{-1,1,3}\text{-NCS})(4\text{-ethylpyr})]_n$ [187] i $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\mu_{-1,1,3}\text{-NCS})(\text{pyridine})]_n$ [181] natomiast została stwierdzona bardzo rzadka topologia typu "tunelu".

W polimerach o topologii łańcucha prostego ligandy organiczne koordynujące w sposób monodentny zajmują pozycje aksjalne, a centra metaliczne połączone są za pomocą podwójnych mostków $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ o zróżnicowanej geometrii płaskiej lub o konformacji krzesła. We wszystkich tych związkach atomy kadmu(II) są sześciokoordynacyjne i wykazują otoczenie oktaedryczne. Parametry mostków tiocyjanianowych dla wybranych struktur o topologii łańcucha prostego zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Parametry mostków tiocyjanianowych w wybranych polimerach koordynacyjnych o topologii łańcucha prostego

wzór	długości wiązań [Å]				miary kątów [°]				Cd...C d	Lit.
	Cd–N ¹	Cd–S ²	N–C ³	C–S ³	N–C–S ⁴	Cd–NCS ⁵	Cd–SCN ⁶	δ		
[Cd(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (aniline-N) ₂] _n	2,283(2)	2,748(5)	1,139(3)	1,646(2)	179,2(2)	163,1(2)	98,36(8)	7,14	5,8547	185
[Cd(hmt)(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	2,319(8)	2,768(3)	1,15(1)	1,654(8)	178,5(8)	165,2(7)	103,7(3)	4,93	6,01(1)	186
[Cd(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (4-ethylpyr) ₂] _n	2,290(3)	2,762(1)	1,156(4)	1,646(3)	178,9(3)	168,7(1)	97,0(1)	4,47	5,89(1)	187
[Cd(4-py-2-yl-triaz) ₂ (μ _{-1,3} -SCN) ₂] _n	2,36(2)	2,753(5)	1,158(7)	1,641(6)	178,0(5)	162,3(1)	96,9(1)	13,16	5,81(0)	139
[Cd(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (3-methpyr) ₂] _n	2,296(5)	2,737(2)	1,153(6)	1,637(5)	178,6(5)	157,5(4)	97,2(2)	18,18	5,84(5)	189
[Cd(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (benzamine) ₂] _n	2,372(1)	2,754(2)	1,143(4)	1,652(4)	177,3(3)	145,2(6)	99,2(2)	36,33	5,87(3)	190
[Cd(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (2-Clpyr) ₂] _n	2,287(1)	2,707(1)	1,158(5)	1,636(4)	178,3(3)	150,2(1)	96,5(1)	33,26	5,71(5)	191
[Cd(μ _{-1,3} -SCN) ₂ (2-Cltriazpyr) ₂] _n	2,318(1)	2,769(6)	1,146(4)	1,646(3)	179,1(3)	145,7(1)	97,2(1)	37,80	5,75(3)	192

¹ długość wiązania Cd–N(ligand tiocyjanianowy), ² długość wiązania Cd–S(ligand tiocyjanianowy), ³ długości wiązań N–C i C–S w ligandzie tiocyjanianowym. ⁴ kąt między atomami N–C–S w ligandzie tiocyjanianowym ⁵ kąt pomiędzy atomem kadmu(II) oraz atomami azotu i węgla liganda tiocyjanianowego, ⁶ kąt pomiędzy atomem kadmu(II) oraz atomami siarki i węgla liganda tiocyjanianowego

Polimery 1D o topologii fali charakteryzują się naprzemiennym występowaniem oktaedrycznych jonów kadmu(II) zawierających N-donorowe ligandy organiczne w pozycji *cis* względem siebie oraz oktaedrycznych jonów Cd²⁺ z N-donorowymi ligandami organicznymi w położeniu *trans* względem siebie.

W jednowymiarowej strukturze typu „tunelu” [181, 187] oprócz mostków typu μ_{-1,3}-SCN obecne są również mostki μ_{-1,1,3}-SCN. Struktura ta charakteryzuje się występowaniem sześciokoordynacyjnych centrów metalicznych. W oktaedrycznym otoczeniu kadmu(II) pozycje apikalne są zajęte przez atom azotu monodentnego liganda organicznego oraz atom siarki mostków μ_{-1,1,3}-SCN. Płaszczyznę ekwatorialną tworzą z kolei dwa atomy siarki i dwa atomy azotu mostków μ_{-1,3}-SCN/NCS.

W przypadku pięciu związków kadmu(II) z mostkowymi jonami SCN⁻ i monodentnymi N-donorowymi ligandami organicznymi badania strukturalne potwierdziły strukturę dwuwymiarową. Dwa z nich wykazują topologię plastra miodu, gdzie centra metaliczne połączone są naprzemiennie pojedynczymi i podwójnymi mostkami μ_{-1,3}-SCN⁻. Kolejne trzy struktury dwuwymiarowe wykazują topologię kratki rombowej, a atomy metalu połączone są pojedynczymi mostkami μ_{-1,3}-SCN. Porównanie polimerów koordynacyjnych 2D zawierających mostkowe jony SCN⁻ i monodentne N-donorowe ligandy organiczne z analogicznymi, wcześniej dyskutowanymi strukturami opartymi na mostkach azydkowych i dicyjanoamidowych pozwala stwierdzić, że układy te prawie zawsze wykazują topologię kratki opisywaną symbolem Schläfiego (4⁴;6²).

Przeszukiwanie bazy CSD (Version 5.36) wykazało tylko 6 polimerów koordynacyjnych kadmu(II) zawierających mostkowe ligandy SCN^- i bidentne obojętne N-donorowe ligandy chelatowe. Wykazują one struktury 1D z pojedynczymi lub podwójnymi ligandami pseudohalogenowymi o topologii łańcucha typu *zyg-zag* lub struktury 2D o topologii plastra miodu. Znaleziono ponadto dwa związki z ligandami tetradentnymi koordynującymi w sposób bis-bidentny. Interesującą pod względem geometrycznym strukturę dwuwymiarową, opisywaną symbolem Schläfiego ($4;8^2$), o pętlach cztero i ośmioczłonowych tworzonych kolejno przez pojedyncze oraz pojedyncze i podwójne mostki $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ potwierdzono natomiast w przypadku związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(1,2\text{-propamine})]_n$ [214].

Najliczniejszą i najbardziej zróżnicowaną pod względem strukturalnym grupę stanowią tiocyjanianowe polimery koordynacyjne kadmu(II) zawierające bidentne ligandy N-donorowe koordynujące w sposób mostkowy. W tej grupie związków obserwuje się zarówno polimery jedno-, dwu- jak i trójwymiarowe, przy czym w porównaniu ze strukturami polimerycznymi z nieorganicznymi ligandami N_3^- i $\text{N}(\text{CN})_2^-$, zdecydowanie mniej licznie reprezentowane są struktury trójwymiarowe. Wśród struktur jednowymiarowych, oprócz opisywanych wcześniej o topologii schodów, *zyg-zag* i łańcucha prostego, potwierdzono również topologię ‘rurki’ (*ang.* ‘tube like’), gdzie dwa równoległe łańcuchy, w których centra metaliczne połączone są podwójnymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ łączą się dodatkowo poprzez dwa giętkie bidentne ligandy organiczne. Bardzo interesująca jest również jednowymiarowa struktura typu podwójnej drabiny, w której szkielet stanowią 3 równoległe biegnące łańcuchy utworzone przez atomy kadmu(II) i podwójne mostki tiocyjanianowe, a szczeblami są bidentne mostkowe ligandy organiczne. Oktaedryczne otoczenie atomów kadmu(II) w zewnętrznych łańcuchach podwójnej drabiny dopełniają cząsteczki wody.

Najliczniej reprezentowaną grupą wśród polimerów koordynacyjnych z mostkowymi ligandami bidentnymi są jednak dwuwymiarowe struktury opisywane symbolem Schläfiego ($4^4;6^2$) tworzące kratki o różnych oczkach sieci, podobnie jak to miało miejsce w polimerach koordynacyjnych z mostkowymi ligandami N_3^- i $\text{N}(\text{CN})_2^-$. Zauważa się także topologie, których dotychczas nie potwierdzono w przypadku w polimerów koordynacyjnych kadmu(II) z mostkowymi jonami N_3^- i $\text{N}(\text{CN})_2^-$. Przykładem takiej struktury jest związek $\{[\text{Cd}_3(\text{dmatz})_4(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_4(\mu_{-1,1}\text{-NCS})(\text{SCN})]\}_n$ [220]. Jego dwuwymiarowa struktura jest opisywana symbolem Schläfiego (8^3) $_2(8)$ i składa się z trójdziennych podjednostek w których centra metaliczne połączone są jednocześnie pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,1}\text{-NCS}$ i podwójnymi mostkami poprzez ligand organiczny. Tak zbudowane podjednostki łączą się następnie za pomocą pojedynczych mostków $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ w dwuwymiarową sieć. Inny

interesujący typ struktury opisywany symbolem Schläfiego $(6^4;8;10)(6)$ prezentuje związek $[\text{Cd}_2(\text{urotrop})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_4(\text{MeOH})_2]_n$ [227]. W strukturze tego związku równolegle biegnące łańcuchy, w których sześciokoordynacyjne atomy kadmu połączone są podwójnymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ łączą się w dwuwymiarową sieć poprzez ligand organiczny koordynujący do co drugiego atomu metalu. Sferę koordynacji pozostałych centrów metalicznych dopełniają w pozycjach aksjalnych grupy $-\text{OCH}_3$.

Ciekawym wydaje się również porównanie struktur $[\text{Cd}_3(\text{apda})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n}$ [112] i $[\text{Cd}_3(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_4(\text{NCS})_2(1,2,4\text{-triazole})_4]_n$ [229], opisywanych tym samym symbolem Schläfiego $(4;6^2)_2(4^2;6^2;8^2)$. Dwurdzeniowe jednostki $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})\text{Cd}]$ w związku $[\text{Cd}_3(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_4(\text{NCS})_2(1,2,4\text{-triazole})_4]_n$ [229] rozszerzają się w struktury dwuwymiarowe tylko poprzez cząsteczkę organicznego liganda mostkowego, podczas gdy w związku $[\text{Cd}_3(\text{apda})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n}$ [112] rolę mostka pomiędzy jednostkami dwurdzeniowymi pełnił również ligand azydkowy.

Polimery koordynacyjne kadmu(II) zawierające mostkowy jon SCN^- i tridentne N-donorowe ligandy organiczne koordynujące jednocześnie w sposób chelatowo-mostkowy wykazują struktury 2D o topologii kratki rombowej lub bardziej skomplikowane opisywane symbolem Schläfiego $(4;6^2)_2(4^2;6^2;8^2)$, jak również struktury trójwymiarowe o topologii diamentu lub sieci typu pirytu. Na szczególną uwagę zasługuje struktura związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{ttmb})]_n$ [239], tworząca rzadką sieć opisywaną symbolem $(3^3;4^4;5^3)$. Organiczny ligand tridentny pełni rolę mostka, dwa atomy azotu tego liganda zajmują wraz z atomami azotu mostków SCN^- pozycje ekwatorialne, a jeden pozycję aksjalną w oktaedrycznym otoczeniu atomu kadmu(II). Ostatnią pozycję aksjalną zajmuje atom siarki liganda SCN^- .

Znaleziono również jeden jednowymiarowy polimer typu *zyg-zag*, zawierający mostkowy ligand koordynujący w sposób bis-tridentny. Jak zauważono już wcześniej, podobnie jak w przypadku związków w których rolę nieorganicznych łączników pełnią ligandy azydkowe i dicyjanoamidowe, koordynacja chelatowych ligandów tridentnych i tetradentnych do centrum metalicznego sprzyja tworzeniu struktur dimerycznych. Znaleziono tylko jeden jednowymiarowy polimer koordynacyjny o wzorze: $[\text{Cd}(\text{bpfd})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_n$ [177] z tetradentnym ligandem chelatowym w sferze koordynacyjnej.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury, bez wątpienia można stwierdzić, że organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe kadmu(II) zawierające

jako łączniki jony azydkowe, dicyjanoamidowe i tiocyjanianowe, a jako ligandy towarzyszące

- N-donorowe związki organiczne są niezwykle różnorodną strukturalnie grupą związków.

Projektowanie tego typu układów daje możliwość pozyskiwania nowych użytecznych materiałów o interesujących właściwościach fizyko-chemicznych, ważnych z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań.

3. CEL PRACY

Nadrzędnym celem niniejszej pracy doktorskiej było poznanie i zrozumienie roli oddziaływań kowalencyjnych (wiązanie donorowo-akceptorowe) i niekowalencyjnych (wiązania wodorowe, oddziaływania π - π stakingowe) w tworzeniu nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) opartych na łącznikach pseudohalogenowych oraz określenie wpływu zastosowanych w syntezie ligandów organicznych i nieorganicznych na właściwości fluorescencyjne i termiczne otrzymanych związków. Właściwości fizykochemiczne organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych są bowiem konsekwencją nałożenia nowych warunków strukturalnych na właściwości prostych i dobrze poznanych prekursorów.

Cele szczegółowe pracy obejmowały:

- Zbadanie przydatności procesu samoorganizacji w syntezie nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) opartych na jonach pseudohalogenowych
- Opracowanie optymalnych metod syntezy nowych związków koordynacyjnych opartych na łącznikach pseudohalogenowych oraz określenie wpływu warunków syntezy na rodzaj produktu reakcji
- Wyznaczenie struktury uzyskanych związków, w tym geometrii sfery koordynacyjnej jonu centralnego, sposobu koordynacji jonu mostkującego, geometrii jednostki Cd(II)–łącznik–Cd(II) oraz topologii struktury wielowymiarowej
- Określenie możliwości ‘kontrolowania’ struktury dwu i wielordzeniowych związków kadmu(II) poprzez dobór liganda N-heterocyklicznego
- Zbadanie wpływu liganda pseudohalogenowego na strukturę i topologię otrzymanych związków
- Analiza tendencji strukturalnych w otrzymanych związkach, ważnych z punktu widzenia inżynierii krystalicznej i projektowania nowych materiałów
- Charakterystyka spektroskopowa i termiczna nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II)
- Korelacja budowy oraz właściwości termicznych i fluorescencyjnych otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II)

Do realizacji założonych celów zostały wykorzystane trzy jony pseudohalogenowe azydkowy, dicyjanoamidowy i tiocyjanianowy oraz liczne ligandy N-donorowe lub N,O-donorowe. Szeroki wybór ligandów organicznych i nieorganicznych miał na celu otrzymanie materiałów o różnorodnych strukturach i właściwościach.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Charakterystyka odczynników chemicznych wykorzystanych do syntezy związków koordynacyjnych kadmu(II) i w badaniach spektroskopowych

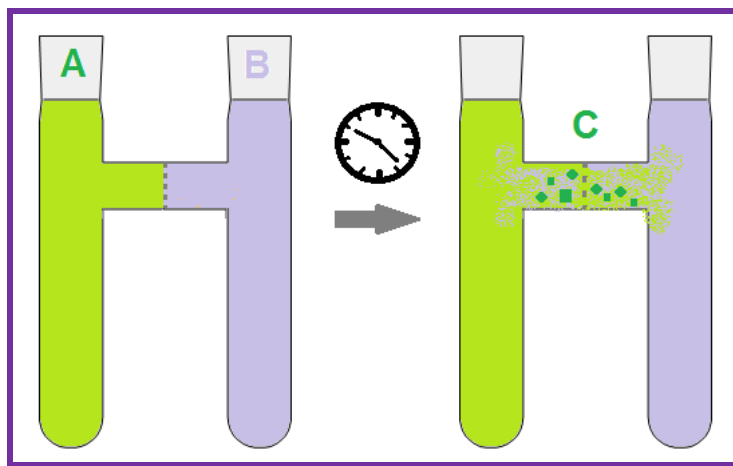
Odczynnik	Stopień czystości	Producent
chlerek kadmu(II)	cz.d.a	POCh
azotan kadmu(II)	cz.d.a	POCh
octan kadmu(II)	cz.d.a	POCh
azydek sodu	cz.d.a	POCh
dicyjanoamid sodu	cz.d.a	Sigma Aldrich
tiocyjanian amonu	cz.d.a	POCh
chinazolina	cz.d.a	Sigma Aldrich
ftalazyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
4,5-diazofluoren-9-on	cz.d.a	Sigma Aldrich
2-benzoilopirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
2,2';6',2''-terpirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2,4,6-tris(pirydylo)-1,3,5-triazyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2,2'-dipirydyloketon	cz.d.a	Sigma Aldrich
alkohol metylowy	spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
acetonitryl	spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
benzen	spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
chlerek metylenu	spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
aceton	spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
alkohol etylowy	spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich

4.2. Synteza związków koordynacyjnych kadmu(II)

Roztwór soli kadmu(II) w metanolu ogrzewano lub mieszano z roztworem liganda N-donorowego lub N,O-donorowego, a następnie kroplami dodawano sól nieorganiczną NaN_3 , NH_4SCN lub $\text{NaN}(\text{CN})_2$ rozpuszczoną w metanolu lub wodzie. Syntezy prowadzono

z użyciem różnych soli $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i w różnych stosunkach stechiometrycznych jonów kadmu do soli liganda nieorganicznego oraz jonów kadmu(II) do liganda organicznego, a reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej lub w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika.

Monokryształy większości związków otrzymano na drodze wolnej krystalizacji z metanolu. Związki: $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, które wytracały się w postaci trudno rozpuszczalnego niekryształicznego osadu natychmiast po dodaniu soli nieorganicznej do roztworu zawierającego sól kadmu(II) z odpowiednim ligandem organicznym zostały otrzymane w formie monokryształicznej przez powolną dyfuzję z H-rurki. W tym celu w jednym ramieniu H-rurki umieszczono roztwór soli kadmu(II) oraz liganda organicznego w metanolu lub mieszaninie metanolu i acetonitrylu, w drugim natomiast roztwór soli nieorganicznej w metanolu, acetonitrylu lub wodzie. Następnie oba ramiona H-rurki uzupełniono ostrożnie metanolem, zabezpieczono parafilmem i pozostawiono do powolnej dyfuzji w temperaturze pokojowej (rysunek 29).



Rysunek 29. Schemat syntezy z wykorzystaniem H-rurki. A – roztwór soli metalu i liganda organicznego, B – roztwór liganda nieorganicznego, C – powolna dyfuzja i pojawienie się kryształów.

Szczegółowe warunki syntezy związków koordynacyjnych kadmu prezentują tabele 13 i 14. W tabeli 13 zostały zawarte szczegóły dotyczące syntez związków, których monokryształy otrzymano na drodze wolnej krystalizacji z roztworu macierzystego, natomiast tabela 14 obejmuje informacje dotyczące otrzymywania związków $\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$,

$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\mu\text{-tppz})_n]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ przez powolną dyfuzję z H-rurki.

Tabela 13. Szczegółowe warunki otrzymywania związków koordynacyjnych kadmu(II) metodą powolnej krystalizacji z roztworu.

NH₄SCN					
	Wzór związku	Sól kadmu (g/mmol/ rozpuszczalnik)	Ligand organiczny (g/mmol/ rozpuszczalnik)	NH ₄ SCN (g/mmol/ rozpuszczalnik)	wydajność
1	$[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2]_n$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>Qnz</i> (0,17/1,3/MeOH)	(0,10/1,3/H ₂ O)	70%
2	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>Ptz</i> (0,17/1,3/MeOH)	(0,10/1,3/H ₂ O)	69%
3	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ (G)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>apbim</i> (0,135/0,65/MeOH)	(0,10/1,3/MeOH)	70%
4	$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>apbim</i> (0,27/1,3/MeOH)	(0,10/1,3/MeOH)	70%
5	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_n]$ (G)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	$(\text{py})_2\text{CO}$ (0,12/0,65/MeOH)	(0,10/1,3/MeOH)	65%
6	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	$(\text{py})_2\text{CO}$ (0,12/0,65/MeOH)	(0,10/1,3/MeOH)	68%
7	$[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>tptz</i> (0,2/0,65) (MeOH)	(0,10/1,3/H ₂ O)	80%
8	$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>tptz</i> (0,2/0,65/MeOH)	(0,10/1,3/MeOH)	70%
NaN(CN)₂					
	Wzór związku	Sól (g/mmol/ rozpuszczalnik)	Ligand (g/mmol/ rozpuszczalnik)	NaN(CN) ₂ (g/mmol/ rozpuszczalnik)	wydajność
1	$[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}-\text{dca})_2]_n$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>Qnz</i> (0,17/1,3/MeOH)	(0,11/1,23/H ₂ O)	70%
2	$[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}-\text{dca})_2]_n$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>Ptz</i> (0,17/1,3/MeOH)	(0,11/1,23/H ₂ O)	70%
3	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (G)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>apbim</i> (0,135/0,65/MeOH)	(0,11/1,23/MeOH)	75%
	$[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>apbim</i> (0,27/1,3/MeOH)	(0,11/1,23/MeOH)	75%
4	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>apbim</i> (0,27/1,3/MeOH)	(0,10/1,3/MeOH)	75%
5	$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>tptz</i> (0,2/0,65) (MeOH)	(0,11/1,23/H ₂ O)	60%
6	$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{Cd}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,75/MeOH)	<i>tptz</i> (0,23/0,74/MeOH)	(0,14/1,56/ H ₂ O)	70%
7	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>terpy</i> (0,15/0,65/MeOH)	(0,11/1,23/ H ₂ O)	75%
NaN₃					
	Wzór związku	Sól (g/mmol/ rozpuszczalnik)	Ligand (g/mmol/ rozpuszczalnik)	NaN ₃ (g/mmol/ rozpuszczalnik)	wydajność
1	$[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>Qnz</i> (0,17/1,3/MeOH)	(0,08/1,3/H ₂ O)	70%
2	$[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\text{N}_3)]_n$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>Ptz</i> (0,17/1,3/MeOH)	(0,08/1,3/ H ₂ O)	65%
4	$[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ (G)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>apbim</i> (0,135/0,65/MeOH)	(0,08/1,3/MeOH)	65%
5	$\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2] \cdot \text{bopy}\}_n$ (M)	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,1/ 0,44/MeOH)	<i>bopy</i> (0,165/0,9/MeOH)	(0,06/0,92/ H ₂ O)	70%
6	$[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ (M)	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,1/ 0,44/MeOH)	<i>dafone</i> (0,08/0,44) (MeOH)	(0,06/0,92/ H ₂ O)	65%
7	$[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,32/MeOH)	<i>tptz</i> (0,23/0,74/MeOH)	(0,042/0,65/ H ₂ O)	70%

8	$[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ (G)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	$(\text{py})_2\text{CO}$ (0,12/0,65/MeOH)	(0,08/1,3/MeOH)	70%
9	$[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	$(\text{py})_2\text{CO}$ (0,12/0,65/MeOH)	(0,043/0,65/MeOH)	70%
10	$[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	$(\text{py})_2\text{CO}$ (0,12/0,65/MeOH)	(0,08/1,3/MeOH)	65%
11	$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (M)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2/0,65/MeOH)	<i>terpy</i> (0,15/0,65/MeOH)	(0,08/1,23/ H_2O)	80%

(**G**)-gotowanie, (**M**)-mieszanie

Tabela 14. Szczegółowe warunki otrzymywania związków koordynacyjnych kadmu(II) metodą powolnej dyfuzji w H-rurkach.

	Wzór związku	Sól (g/mmol/ rozpuszczalnik)	Ligand (g/mmol/ rozpuszczalnik)	NaN_3 (g/mmol/ rozpuszczalnik)	wydajność
1	$[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH)	<i>tptz</i> (0,1/0,325) (MeOH)	(0,05/0,65/ H_2O)	80%
2	$\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH)	<i>tptz</i> (0,1/0,325/MeOH)	(0,05/0,65/MeOH)	70%
$\text{NaN}(\text{CN})_2$					
3	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH)	<i>terpy</i> (0,075/0,325/MeOH)	(0,055/0,65/MeOH)	60%
4	$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH/MeCN)	<i>tppz</i> (0,125/0,325/MeOH/MeCN)	(0,055/0,65/MeOH)	70%
5	$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH/MeCN)	<i>tppz</i> (0,125/0,325/MeOH/MeCN)	(0,055/0,65/ H_2O)	70%
NaN_3					
	Wzór związku	Sól (g/mmol/ rozpuszczalnik)	Ligand (g/mmol/ rozpuszczalnik)	NaN_3 (g/mmol/ rozpuszczalnik)	wydajność
6	$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH)	<i>terpy</i> (0,075/0,325/MeOH)	(0,04/0,65/MeOH)	80%
7	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH)	<i>terpy</i> (0,075/0,325/MeOH)	(0,08/1,23/ H_2O)	75%
8	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH/MeCN)	<i>tppz</i> (0,125/0,325/MeOH/MeCN)	(0,04/0,65/MeOH)	75%
9	$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1/0,325/MeOH/MeCN)	<i>tppz</i> (0,125/0,325/MeOH/MeCN)	(0,08/1,23/ H_2O)	75%

4.3. Metody analizy związków koordynacyjnych kadmu

4.3.1. Badania strukturalne

Struktury krystaliczne i molekularne wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II) wyznaczono metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Refleksy monokryształów zarejestrowano za pomocą czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego Gemini A Ultra firmy Oxford Diffraction (monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym) przy zastosowaniu promieniowania $\text{MoK}\alpha$ o długości fali $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ w temperaturze pokojowej. Poprawki, na czynnik Lorentza (polaryzacyjny) oraz na absorpcję uwzględniono stosując program SCALE3 ABSPACK. Strukturę rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SHELXS97

[240] i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL97 [241].

Atomy niewodorowe udokładniano z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, położenia atomów wodoru znaleziono z warunków geometrycznych z odległościami równymi 0,93 Å od atomów węgla –CH, 0,96 Å od atomów węgla –CH₃, 0,86 Å od atomów azotu –NH, a ich izotropowe czynniki drgań termicznych zostały obliczone jako 1,2 (lub 1,5 dla grupy –CH₃) razy równoważne czynniki drgań termicznych „macierzystego” atomu niewodorowego. Ważony czynnik zgodności (wR) oraz dobroć dopasowania (S) oparte zostały na F², natomiast konwencjonalny czynnik (R) – na F.

Do wykonania widm dyfrakcji rentgenowskiej metodą proszkową wykorzystano dyfraktometr PANalytical *Empyrean* wyposażony w detektor PIXcel. Pomiary przeprowadzono przy zastosowaniu promieniowania CuK α (λ =1,5418 Å, U=40kV, I=30mA), w zakresie kątowym θ od 5 do 80°. Celem potwierdzenia jednorodności otrzymanych produktów dyfraktogramy uzyskane metodą proszkową porównano z dyfraktogramami wygenerowanymi przy użyciu programu Mercury, wersja 3.3 [242].

4.3.2. Badania spektroskopowe

Widma oscylacyjne (IR) otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu zarejestrowano z wykorzystaniem spektrometru FTIR Nicolet iS5 FT-IR w zakresie 4000-400 cm⁻¹, stosując każdorazowo technikę pastylek z KBr.

Widma elektronowe zarówno w ciecie stałym jak i w roztworach zostały zarejestrowane przy pomocy dwuwiązkowego spektrofotometru Hitachi U-2900 w zakresie 200-1100 nm.

Widma wzbudzenia i emisji wolnych ligandów i związków kompleksowych, w ciecie stałym i roztworze, zarejestrowano w temperaturze pokojowej. Do tego celu wykorzystano zarówno szybkooskanujący spektrofotometr fluorescencyjny Hitachi F-7000, jak również spektrofluorymetr FLS-980.

Wykonując pomiary przy użyciu spektrofotometru Hitachi F-7000 wykorzystano lampę ksenonową o mocy 150W, zastosowano wielkość szczelin w granicach 2,5-7,5nm. Pomiary prowadzono w zakresie 220-700 nm,

Spektrofluorymetr FLS-980 umożliwił wykonanie pomiarów stacjonarnych z wykorzystaniem bezozonowej lampy ksenonowej w zakresie 250-800 nm. Pomiary czasów życia wykonywane były za pomocą zestawu pulsowych diod LED i laserów diodowych pozwalających na wzbudzanie próbek falami o długości 310, 340, 375, 470 nm. Do detekcji

sygnału posłużył detektor MCP-PMT (fotopowielacz mikrokanałowy), chłodzony termoelektrycznie, działający w układzie zliczania pojedynczych fotonów o zakresie pracy 200-850nm i szybkości odpowiedzi 25 ps. Wydajność kwantową emisji zmierzono metodą absolutną, wykorzystując sferę integracyjną używając czystego rozpuszczalnika lub teflonowej płytki jako odniesienia.

4.3.3. Analiza termiczna

Analiza termiczna otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II) została wykonana za pomocą termooanalizatora TG-DTA-SETSYS-16/18 sprzężonego ze spektrometrem mas (QMS-422; ThermoStar Balzers Instruments). Próbkę otrzymanych związków ogrzewano w tyglach platynowych o pojemności 100 mm³ w atmosferze syntetycznego powietrza (21% O₂, 79% N₂), szybkość ogrzewania wynosiła 2°C/min. Dla próbek zawierających ligandy azydkowe w sferze koordynacji, których rozkład przebiegał bardzo gwałtownie podjęto próbę przeprowadzenia analizy w atmosferze helu. Analiza DSC została wykonana z wykorzystaniem skaningowego kalorymetru różnicowego DSC 200 F3 Maia (NETZSCH). Pomiary zostały wykonane w atmosferze azotu (przepływ 20,0 cm³/min), w zakresie temperatur 293,16-673,16 K w tyglach aluminiowych. Szybkość ogrzewania wynosiła 20,0 K/min.

4.3.4. Obliczenia teoretyczne

Obliczenia metodą DFT (Density Functional Theory) dla wybranych jedno-, dwu- i czterordzeniowych kompleksów kadmu(II) przeprowadzono we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym przy użyciu pakietu programów Gaussian03 [243] i Gaussian09 [244]. Optymalizacja geometrii kompleksów kadmu(II) wykonana została przy wykorzystaniu funkcjonu hybrydowego B3LYP (Becke3-Lee-Yang-Parr) [245, 246]. Dla atomu kadmu zastosowano bazę LANL2DZ (*Los Alamos National Laboratory 2-double-z*) [247] z dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi *d* i *f* [248], dla atomów azotu, tlenu, – bazę 6-31+g**, dla atomów węgla – bazę 6-31+g*, a dla atomów wodoru 6-31+g [249]. Zastosowanie bazy LANL2DZ preferuje się w obliczeniach dla pierwiastków cięższych. Wykorzystuje ona ECP (efektywny pseudopotencjał rdzenia atomowego, *Effective Core Potentials*).

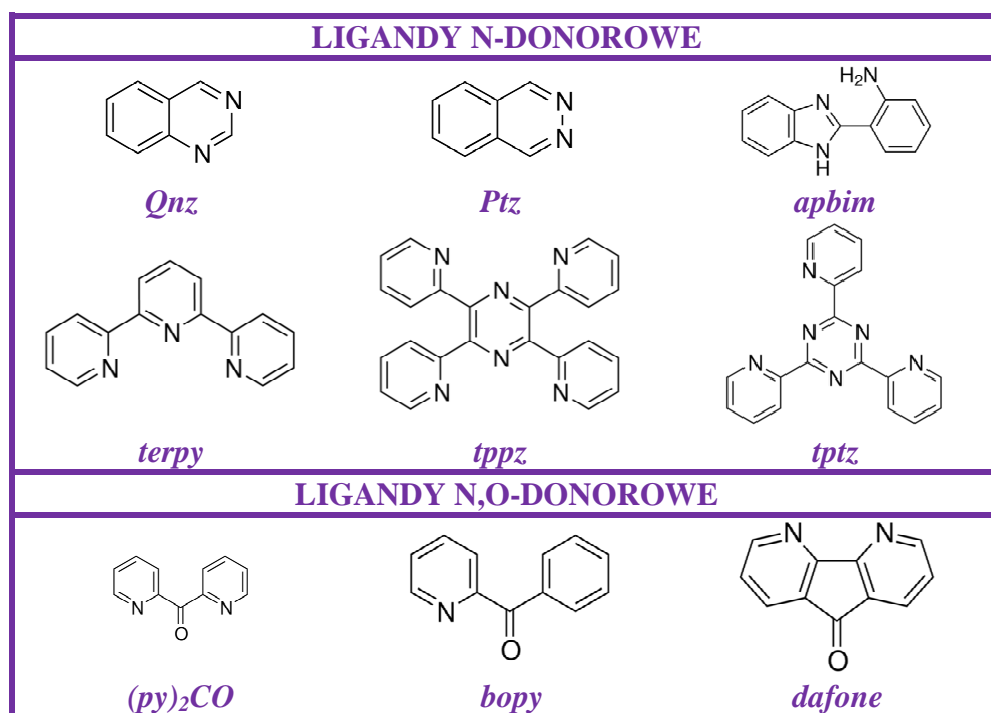
Widma elektronowe kompleksów wyznaczono (po uprzedniej optymalizacji geometrii) zależną od czasu metodą TD DFT (Time Dependent DFT, TDDFT) [250], wykorzystując zoptymalizowaną geometrię. W obliczeniach uwzględniono efekt

rozpuszczalnika. Zastosowano model rozpuszczalnika PCM (Polarizable Continuum Model), dla CH₃OH ($\epsilon = 32,613$) [251].

5. PREZENTACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

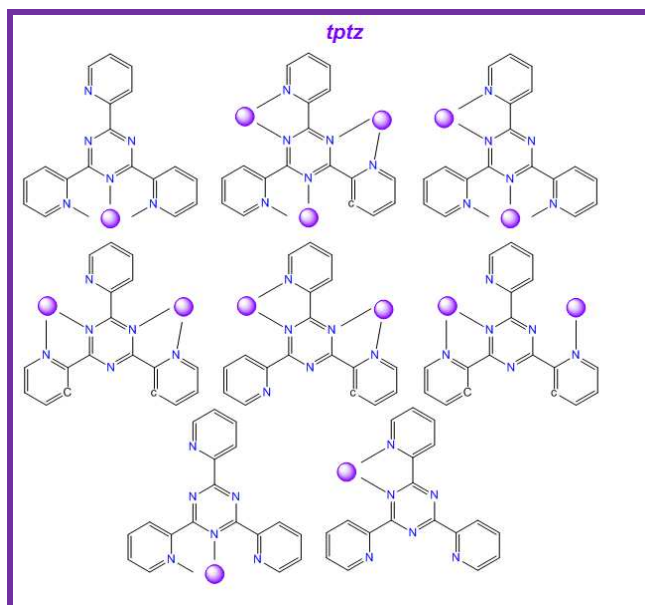
5.1. Synteza związków koordynacyjnych kadmu(II)

Azydkowe, dicyjanoamidowe i tiocyjanianowe związki koordynacyjne kadmu(II) zostały otrzymane w reakcji roztworu soli NH₄SCN, NaN₃ lub NaN(CN)₂ z nienasyconym koordynacyjnie kationem kompleksowym [CdL_n]²⁺ (n = 1, 2 lub 4), uzyskanym poprzez zmieszanie roztworu soli metalu z roztworem odpowiedniego liganda towarzyszącego (L). Jako ligandy towarzyszące, częściowo blokujące miejsca koordynacyjne wykorzystano N–, oraz N,O–donorowe związki aromatyczne. Wzory strukturalne ligandów wykorzystanych w syntezie związków koordynacyjnych Cd(II) prezentuje rysunek 30.

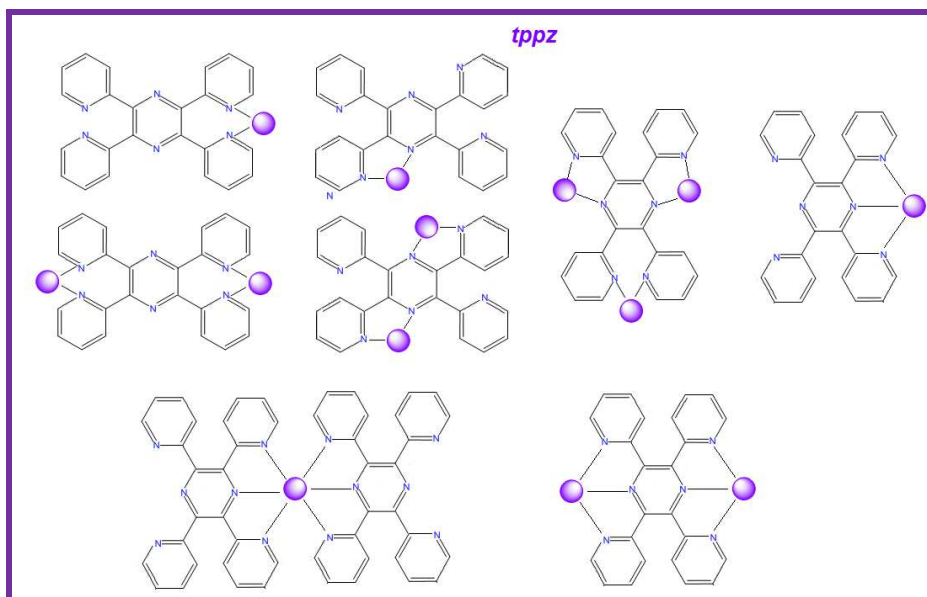


Rysunek 30. Ligandy organiczne wykorzystane w syntezach związków kadmu(II).

Większość z zastosowanych ligandów może koordynować do jonu metalu przejściowego na kilka sposobów, co daje możliwość otrzymania związków o różnorodnych strukturach. Wśród ligandów N-donorowych, wyjątkową różnorodność w sposobach koordynacji wykazują 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna (*tptz*) i 2,3,5,6-tetrakis(2'-pirydylo)pirazyna (*tppz*). Możliwe sposoby koordynacji ligandów *tptz* i *tppz* prezentują rysunki 31 i 32.



Rysunek 31. Możliwe sposoby koordynacji liganda *tptz*.



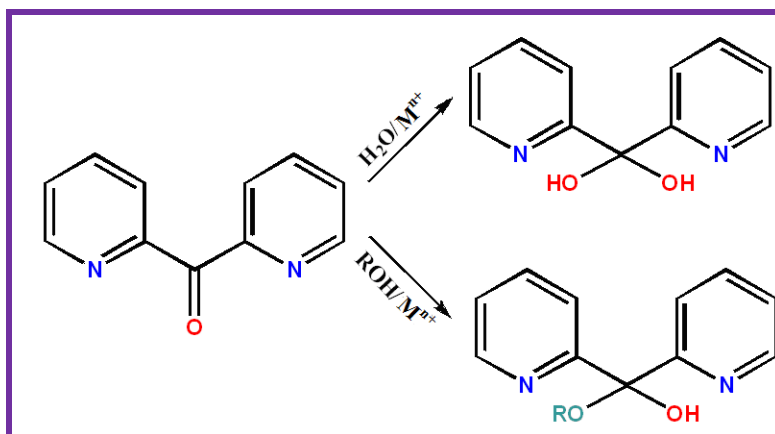
Rysunek 32. Możliwe sposoby koordynacji liganda *tppz*.

Ligand 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna może koordynować do atomu metalu wykorzystując jeden z ośmiu sposobów: bidentnie, bis(bidentnie), tris(bidentnie) lub w sposób mieszany, jednocześnie bidentnie i monodentnie lub tridentnie i bidentnie. Jednym z najczęściej spotykanych sposobów koordynacji jest jednak koordynacja tridentna chelatowa [252, 253, 254, 255, 256].

Dla liganda 2,3,5,6-tetrakis(2'-pirydylo)pirazyny opisano również 8 możliwych sposobów koordynacji [257]. Podobnie jak 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna, ligand *tppz* może koordynować bidentnie, bis(bidentnie), tris(bidentnie) wykorzystując atomy azotu pierścieni pirydynowych lub jednocześnie angażując atomy azotu pierścieni pirydynowych

i pirazynowego. Możliwy jest również tridentny chelatowy sposób koordynacji, obserwowany w kompleksach takich metali jak Cu, Mn, Re, Ru, Zn. Z punktu widzenia chemii polimerów koordynacyjnych interesującym sposobem koordynacji liganda *tppz* jest koordynacja mostkowa $M(\mu\text{-}tppz)M'$, która daje możliwość tworzenia struktur polimerycznych o ciekawych właściwościach fizykochemicznych.

Wśród ligandów N,O-donorowych, na szczególną uwagę ze względu na różnorodność sposobów koordynacji zasługuje 2,2'-dipirydyloketon ((py)₂CO). Pierwsze doniesienia literaturowe na temat połączeń z 2,2'-dipirydyloketonem pochodzą z 1967 roku, kiedy to R. R. Osborne i W. R. McWhinnie opisali kompleks miedzi(II) z tym ligandem [258]. Trzy potencjalne miejsca donorowe dają możliwość koordynacji do centrum metalicznego tridentnie poprzez atom tlenu i dwa atomy azotu lub bidentnie wykorzystując dwa atomy azotu pierścieni pirydynowych lub jeden atom azotu i atom tlenu grupy karbonylowej. Należy zwrócić również uwagę na fakt, iż grupa karbonylowa w obecności jonów metali M^{n+} może ulegać solwatacji pod działaniem takich rozpuszczalników jak woda czy alkohol, co prowadzi do powstania formy gem-diolowej (py)₂C(OH)₂ lub hemiketalowej (py)₂C(OR)(OH) (rysunek 33).

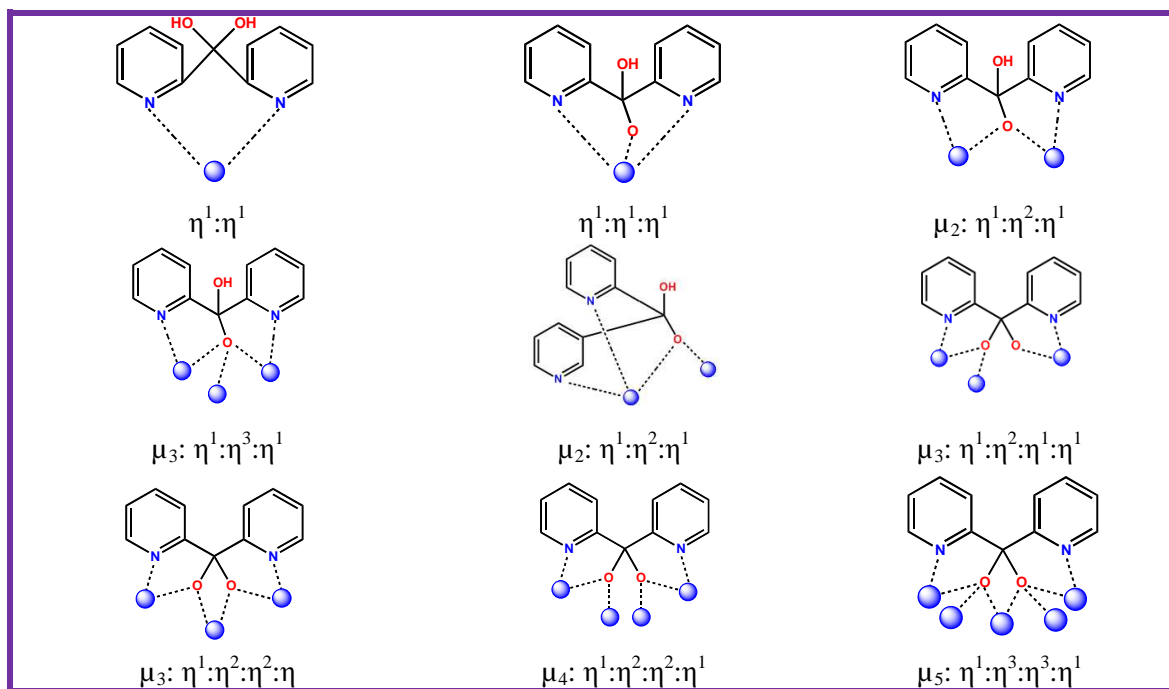


Rysunek 33. Powstawanie (py)₂C(OH)₂ i (py)₂C(OR)(OH).

Wyniki dotychczasowych badań wykazały, że zmiana hybrydyzacji atomu węgla grupy karbonylowej z sp² w (py)₂CO do sp³ w (py)₂C(OH)₂ i (py)₂C(OR)(OH) sprzyja obecność jonów metali na wyższych stopniach utlenienia, podczas gdy jony metali na niskich stopniach utlenienia, przykładowo jony Ag⁺ preferują koordynację formy ketonowej (py)₂CO [259,260].

Możliwe sposoby koordynacji (py)₂C(OH)₂, (py)₂C(OH)O⁻ i (py)₂CO₂²⁻ prezentuje rysunek 34. Powstały w rezultacie odszczepienia jednego protonu jon (py)₂C(OH)O⁻ może łączyć się z dwoma lub trzema jonami metalu, podczas gdy dwuujemny jon (py)₂CO₂²⁻ może

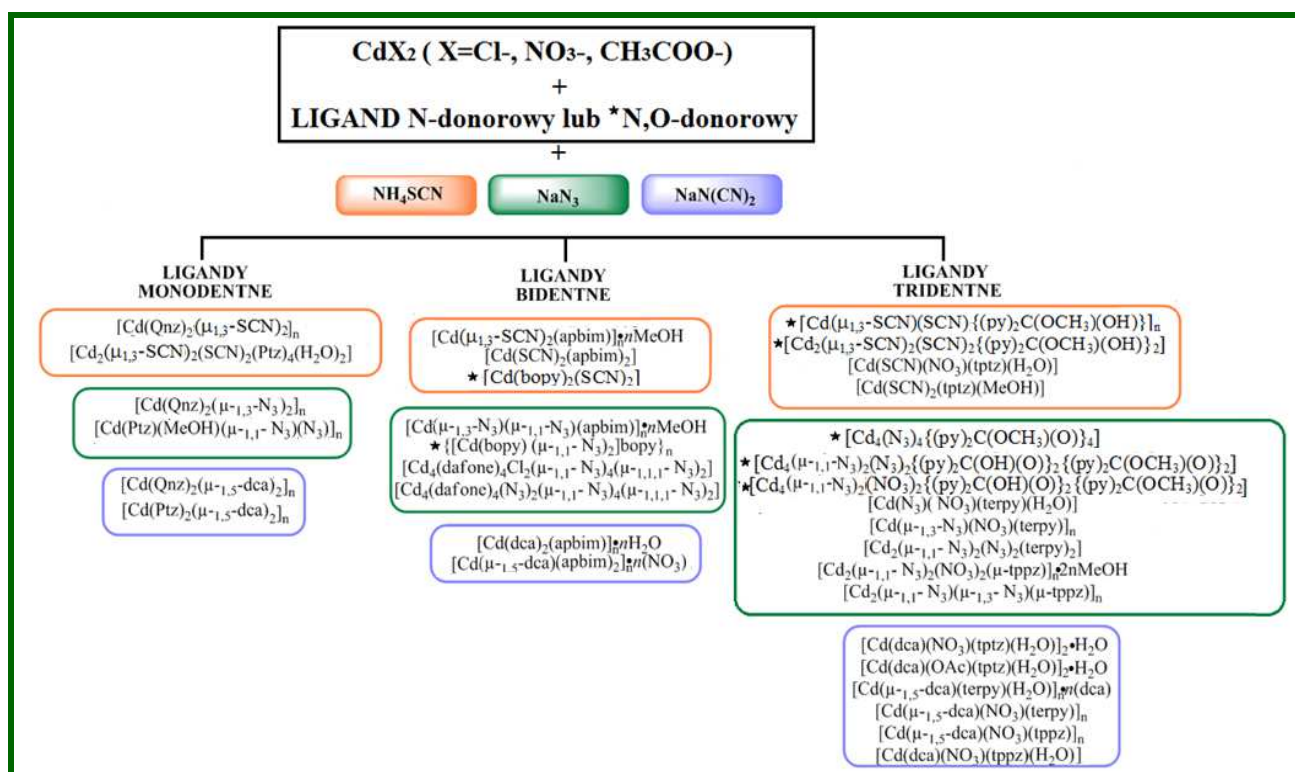
koordynować jednocześnie aż do pięciu jonów metalu, tworząc wielordzeniowe związki koordynacyjne [261,262].



Rysunek 34. Możliwe sposoby koordynacji ligandów $(py)_2C(OH)_2$, $(py)_2C(OH)O^-$ i $(py)_2CO_2^{2-}$.

W rezultacie przeprowadzonych badań otrzymałam 33 nowe związki koordynacyjne kadmu(II), w tym 17 polimerów koordynacyjnych, 8 związków jednordzeniowych, 3 dimery oraz 5 struktur czterordzeniowych. W strukturach jednordzeniowych związków koordynacyjnych, analiza upakowania wykonana przy zastosowaniu programu Mercury (wersja 3.3) wykazała obecność silnych wiązań wodorowych lub oddziaływań π -stackingowych, odpowiedzialnych za tworzenie struktur supramolekularnych.

Wzory sumaryczne otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II) z nieorganicznymi ligandami azydowymi, dicyjanoamidowymi oraz tiocyjanianowymi podstawiono na rysunku 35. W przedstawionej na rysunku 35 klasyfikacji związków kadmu(II) został uwzględniony także sposób koordynacji N-donorowego oraz N,O-donorowego liganda organicznego.



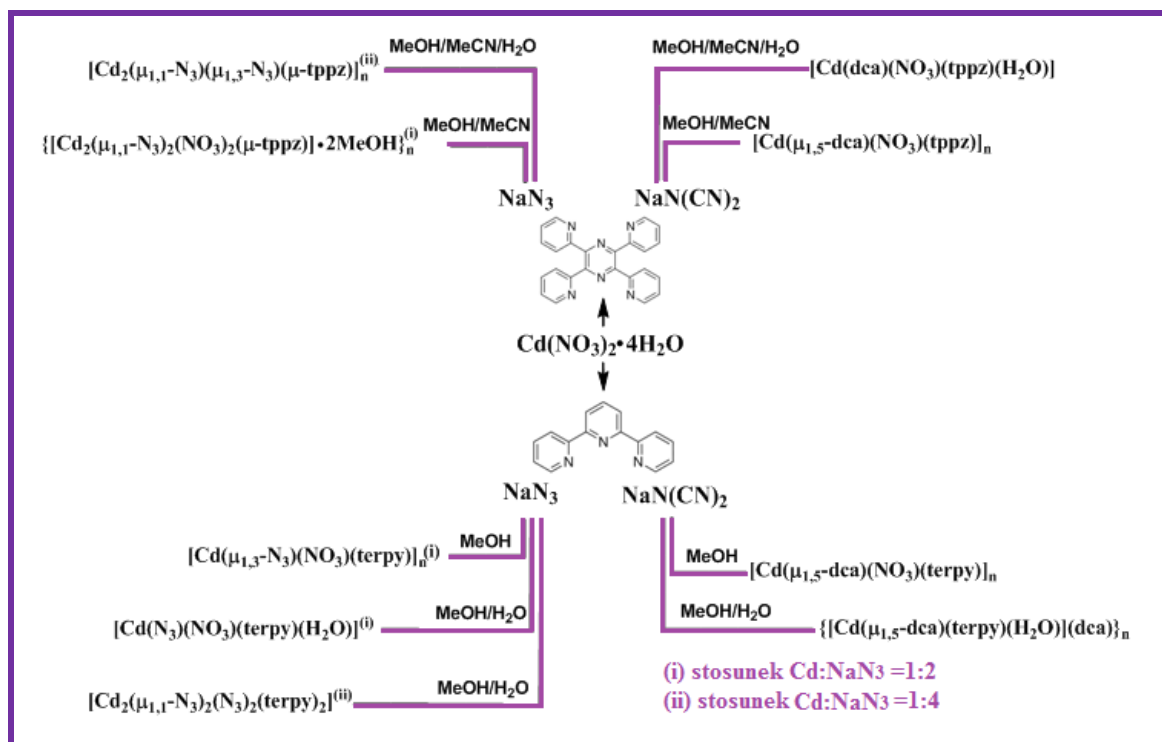
Rysunek 35. Wzory sumaryczne otrzymanych połączeń koordynacyjnych kadmu(II).

Dla wszystkich związków kadmu(II) opracowałam optymalne warunki prowadzenia syntezy, zapewniające otrzymanie jednorodnego produktu reakcji z możliwie jak najwyższą wydajnością. W syntezach były wykorzystywane trzy różne sole $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jako rozpuszczalniki stosowano metanol, wodę, acetonitryl lub ich mieszaninę. Reakcje były prowadzone w temperaturze pokojowej i temperaturze wrzenia roztworu (gotowanie pod chłodnicą zwrotną), a sole kadmu, ligandy organiczne i nieorganiczne były mieszane ze sobą w różnych stosunkach stechiometrycznych. Badania te miały też na celu określenie wpływu każdego z wyżej wymienionych czynników (rodzaju soli kadmu(II), rozpuszczalnika, temperatury oraz stosunku stechiometrycznego jonu metalu do liganda organicznego lub/i nieorganicznego) na proces samoorganizacji (ang. „*self-assembly*”).

Wpływ rodzaju soli kadmu(II) na przebieg reakcji stwierdzono jedynie w przypadku syntez dicyanoamidowych związków koordynacyjnych Cd(II) z *tptz* oraz azydkowych czterordzeniowych związków koordynacyjnych zawierających 4,5-diazofluoren-9-on (*dafone*). Związki $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ otrzymano przy zastosowaniu odpowiednio azotanu(V) i octanu kadmu(II). Z kolei, reakcja przeprowadzona z udziałem $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, NaN_3 i ligandem *dafone* prowadziła do otrzymania tetrameru o wzorze $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_4(\mu_{1,1,1}\text{-N}_3)_2]$, podczas gdy

produktem analogicznej syntezy z zastosowaniem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ był związek $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$.

Na uwagę zasługują reakcje przebiegające z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaN_3 oraz ligandów organicznych *tppz* i *terpy*. Wyniki badań wykazały, że przebieg tych reakcji zależy zarówno od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika, jak i stosunku stechiometrycznego jonu metalu do liganda nieorganicznego. Wpływ rozpuszczalnika na finalny produkt reakcji stwierdzono także dla analogicznych syntez przeprowadzonych z udziałem nieorganicznego liganda $\text{NaC}(\text{CN})_2$. W tym jednak przypadku rodzaj produktu nie zależał od stosunku stechiometrycznego jonu metalu do liganda nieorganicznego (rysunek 36).

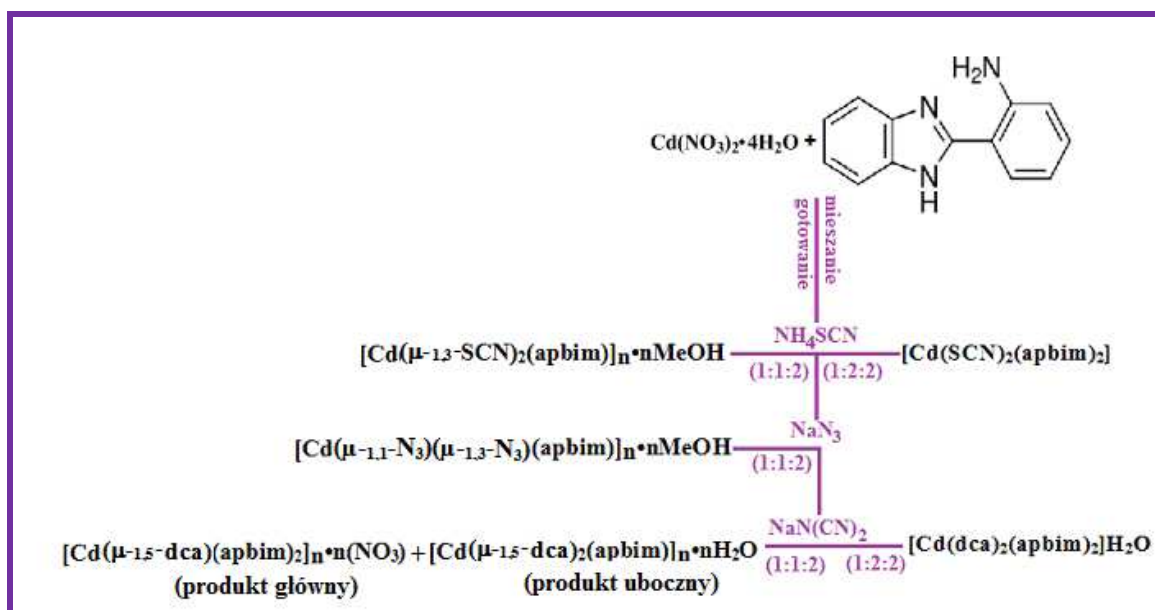


Rysunek 36. Schemat syntez przeprowadzonych z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaN_3 lub $\text{NaC}(\text{CN})_2$ oraz ligandów organicznych *tppz* i *terpy*.

Wpływ rozpuszczalnika na rodzaj otrzymanego produktu potwierdzono również w przypadku syntez z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *tptz* i NH_4SCN . Produktem tej reakcji w metanolu był $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, a związek $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ otrzymano gdy reakcję prowadzono w mieszaninie metanol/woda. Obydwie reakcje prowadzono w H-rurkach w stosunku stechiometrycznym $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{tptz} : \text{NH}_4\text{SCN}$ równym 1:1:2.

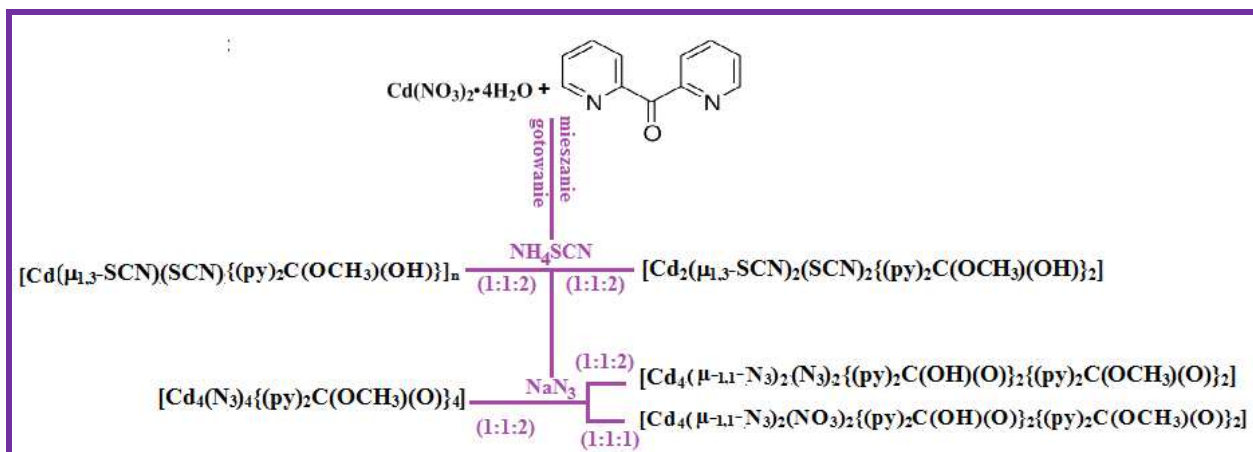
W reakcjach z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4SCN lub $\text{NaC}(\text{CN})_2$ oraz 2-aminofenyl-(1H)-benzimidazolem (*apbim*), rodzaj produktu reakcji zależał zarówno od stosunku stechiometrycznego liganda organicznego do jonów kadmu(II), jak i temperatury w której prowadzono reakcję, co schematycznie przedstawiono na rysunku 37. Dla porównania, produktem analogicznej reakcji $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaN_3 i *apbim*, niezależnie od

zastosowanego stosunku stechiometrycznego liganda organicznego do jonów kadmu(II), temperatury, czy zastosowanego rozpuszczalnika był zawsze związek $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$. Związek $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ został otrzymany jako produkt uboczny reakcji $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ z apbim i $\text{NaC}(\text{CN})_2$, prowadzonej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w stosunku stechiometrycznym powyższych substratów równym 1:1:2. Produkt ten został otrzymany z bardzo małą wydajnością, wynoszącą ok. 2%. Wszystkie próby optymalizacji syntezy $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zakończyły się niepowodzeniem. Kryształy związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zostały oddzielone od produktu głównego ręcznie pod mikroskopem, co było możliwe dzięki różnicom obserwowanym w ich morfologii.



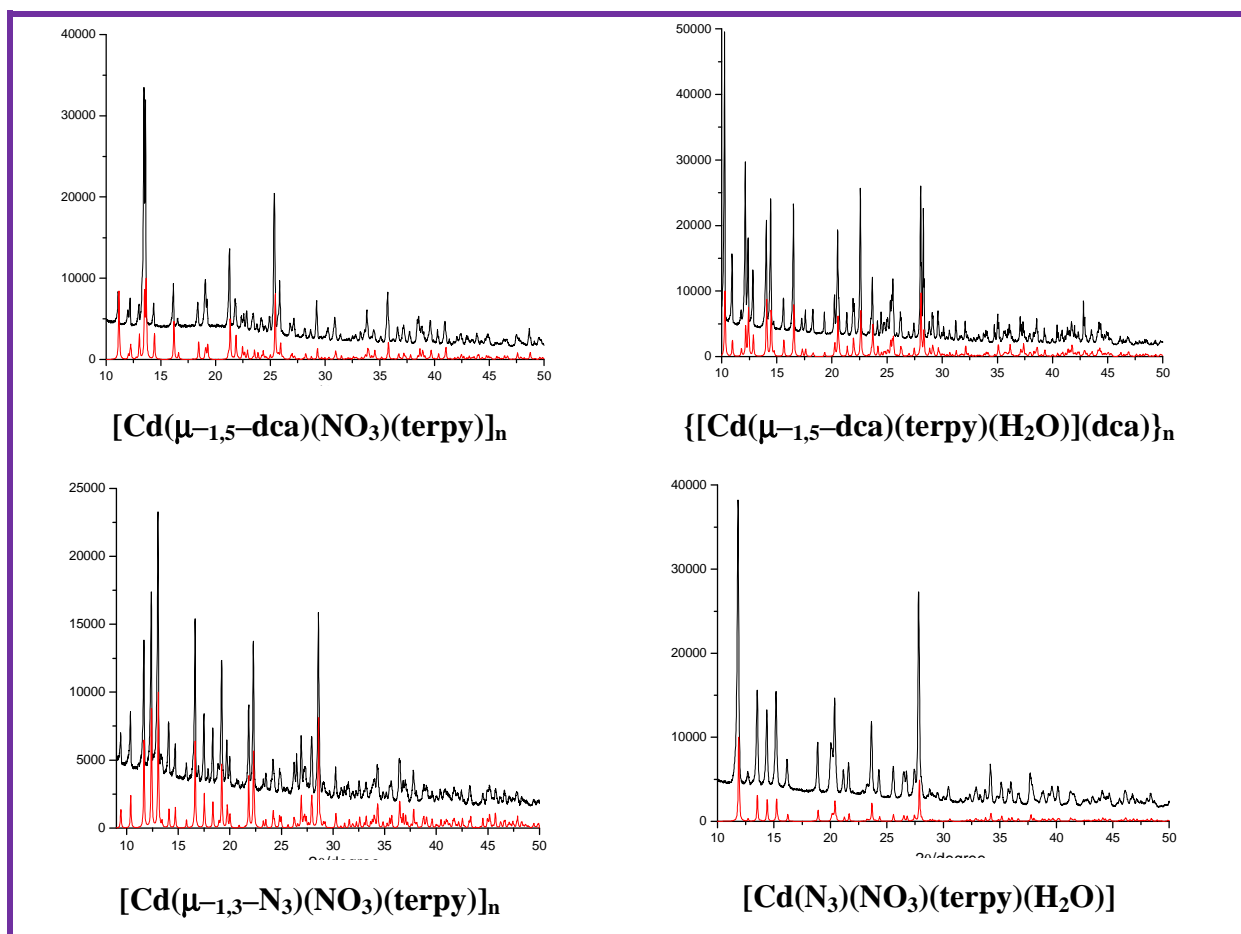
Rysunek 37. Schemat syntez przeprowadzonych z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, apbim oraz NH_4SCN , NaN_3 lub $\text{NaC}(\text{CN})_2$.

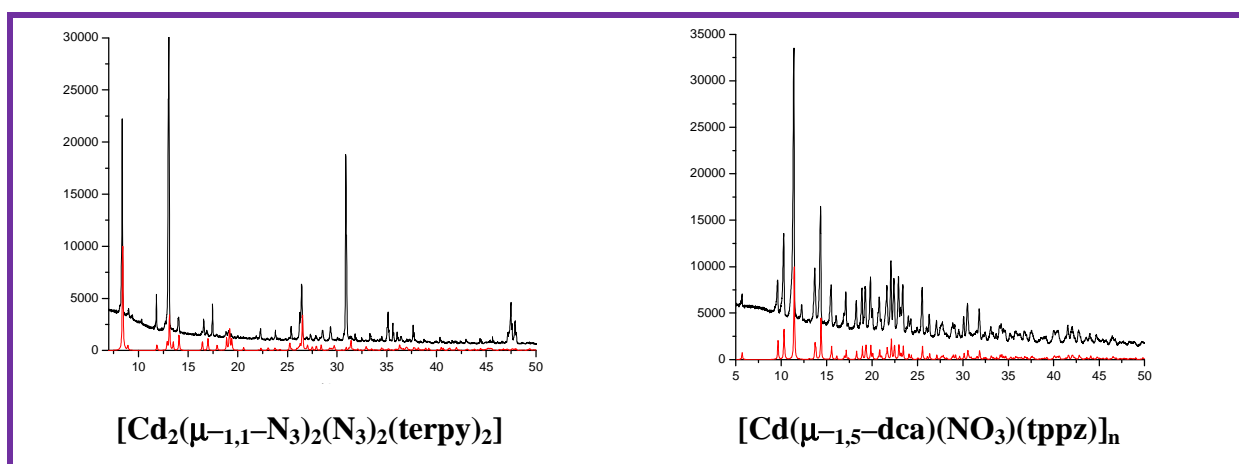
Na krótkie omówienie zasługują również reakcje z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,2'-dipirydyloketonem oraz NH_4SCN lub NaN_3 (Rysunek 38). Przebieg tych reakcji zależał od temperatury, w której była prowadzona synteza. W przypadku reakcji z udziałem NaN_3 w temperaturze pokojowej wykazano także, że rodzaj produktu zależy od stosunku stechiometrycznego jonu metalu do liganda nieorganicznego.



Rysunek 38. Schemat syntez przeprowadzonych z wykorzystaniem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{py})_2\text{CO}$ oraz NH_4SCN i NaN_3 .

Jednorodność produktów reakcji została potwierdzona poprzez porównanie dyfraktogramów uzyskanych metodą proszkową z dyfraktogramami wygenerowanymi w oparciu o plik .cif przy użyciu programu Mercury 3.3 [242]. Dla wszystkich otrzymanych związków stwierdzono dobrą zgodność dyfraktogramów eksperymentalnych z teoretycznymi. Przykładowe dyfraktogramy dla wybranych związków kadmu(II) z ligandami tridentnymi zestawiono na rysunku 39.





Rysunek 39. Porównanie widm eksperymentalnych otrzymanych metodami dyfrakcji proszkowej i teoretycznych wygenerowanych na podstawie pliku cif dla wybranych związków kadmu(II) z ligandami tridentnymi (oś y- intensywność, oś x-kąt 2θ).

5.2. Struktura, spektroskopia i właściwości termiczne związków koordynacyjnych kadmu(II)

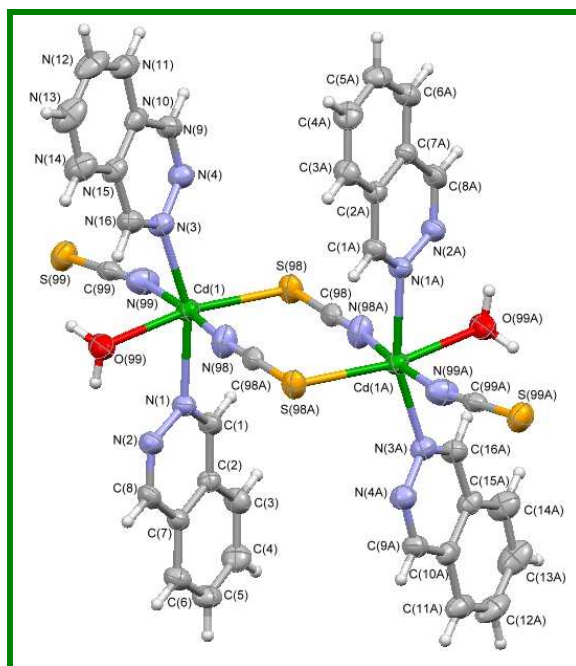
Niniejszy rozdział prezentuje dyskusję wyników badań strukturalnych, spektroskopowych oraz analiz DSC lub TGA dla związków koordynacyjnych kadmu(II) z jonami pseudohalogenowymi i ligandami N-donorowymi lub N,O-donorowymi, otrzymanymi przeze mnie w trakcie realizacji studiów doktoranckich. Wyniki badań własnych dla tej grupy związków przedyskutowano w kilku podrozdziałach, przyjmując podział zastosowany w publikacjach. Do podrozdziałów 5.2.1., 5.2.2., 5.2.3., 5.2.4 oraz 5.2.6... zostały dołączone publikacje, kolejno **P1**, **P2**, **P3a** i **P3b**, oraz **P4** i **P5**. Wyniki badań nad związkami opisanymi w podrozdziałach 5.2.4., oraz 5.2.7., nie były jeszcze publikowane.

ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE KADMU(II) Z LIGANDAMI N-DONOROWYMI

5.2.1. Związki koordynacyjne kadmu(II) z chinazoliną (*Qnz*) i ftalazyną (*Ptz*)

W rezultacie badań nad związkami kadmu(II) prowadzonymi z wykorzystaniem ligandów chinazoliny (*Qnz*) i ftalazyny (*Ptz*) otrzymano i zbadano jeden dimer o wzorze $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz 5 polimerów koordynacyjnych, w tym 4 jednowymiarowe $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$, oraz jeden dwuwymiarowy $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$. Wyniki badań strukturalnych potwierdzają, że chinazolina koordynuje do jonu Cd^{2+} w tych związkach w sposób monodentny, podczas gdy dla

ftalazyny, w zależności od rodzaju jonu pseudohalogenowego stwierdzono zarówno koordynację mostkową, jak również terminalną monodentną. Strukturę związku dwurdzeniowego $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ prezentuje rysunek 40.

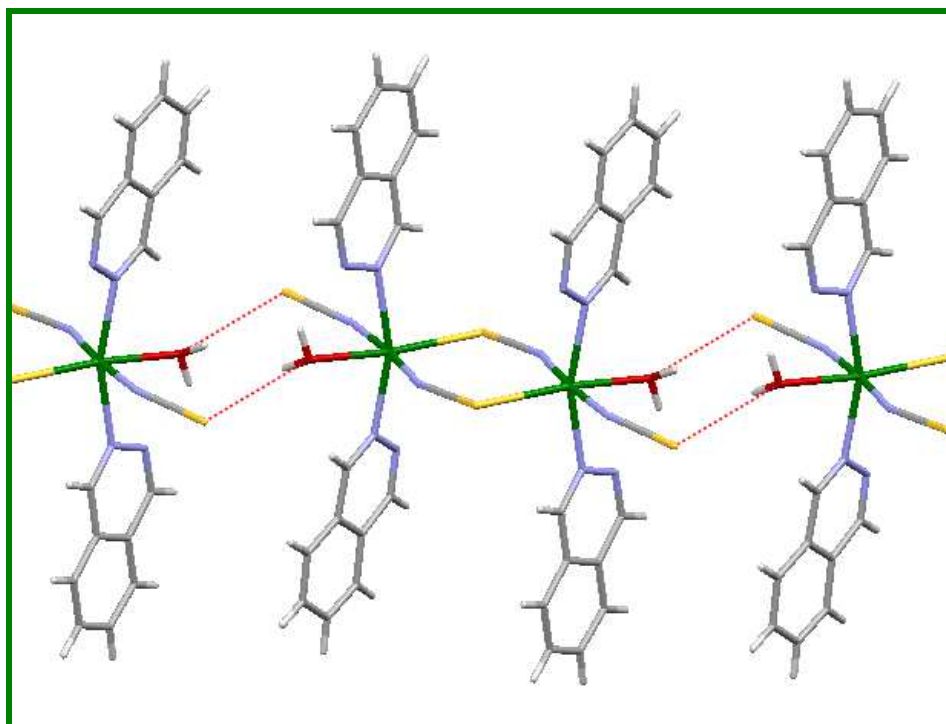


Rysunek 40. Struktura molekularna związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Centra metaliczne połączone są za pomocą podwójnych mostków tiocyjanianowych i tworzą wraz z nimi płaski ośmioczłonowy pierścień $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2\text{Cd}$, w którym odległość między atomami kadmu wynosi 5,921 Å. Parametry strukturalne mostka $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2\text{Cd}$ ($\text{Cd-N} = 2,294(3)$ Å, $\text{Cd-S} = 2,6466(8)$ Å, $\text{N-C-S} = 178,9(3)^\circ$, $\text{Cd-N-C} = 164,8(2)^\circ$ oraz $\text{Cd-S-C} = 100,72(10)^\circ$) dobrze korelują z wartościami literaturowymi diskutowanymi w rozdziale 2.3.3 (tabela 12). Każdy z atomów centralnych jest sześciokoordynacyjny, a odpowiadający wielościan koordynacyjny, w narożach którego znajdują się donorowe atomy ligandów wykazuje geometrię zaburzonego oktaedru. Płaszczyznę ekwatorialną wielościanu koordynacyjnego wyznaczają dwa atomy azotu i atom siarki jonów SCN^- , dwóch mostkowych i jednego terminalnego oraz atom tlenu cząsteczki wody. Pozycje aksjalne zajmują atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek liganda chinazoliny.

Koordynacja do jonu metalu cząsteczki wody wydaje się sprzyjać tworzeniu struktury dwurdzeniowej. Po pierwsze, przyłączenie się cząsteczki H_2O do centrum metalicznego uniemożliwia utworzenie jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego opartego na podwójnych mostkach $\mu_{-1,3}\text{-NCS}^-$. Z drugiej strony, powstała struktura dwurdzeniowa jest stabilizowana przez wiązania wodorowe $\text{O}(99)\text{-H}(99\text{B})\cdots\text{N}(2)$ [odległość $\text{D}\cdots\text{A} = 2,765(3)$ Å a kąt $\text{D-H}\cdots\text{A} = 131,0^\circ$]. Natomiast poprzez wiązania wodorowe $\text{O}(99)\text{-H}(99\text{A})\cdots\text{S}(99)^{\text{i}}$ [odległość $\text{D}\cdots\text{A} = 3,199(2)$ Å a kąt $\text{D-H}\cdots\text{A} = 127,0^\circ$; (i): 2-x,1-y,-z] dwurdzeniowe

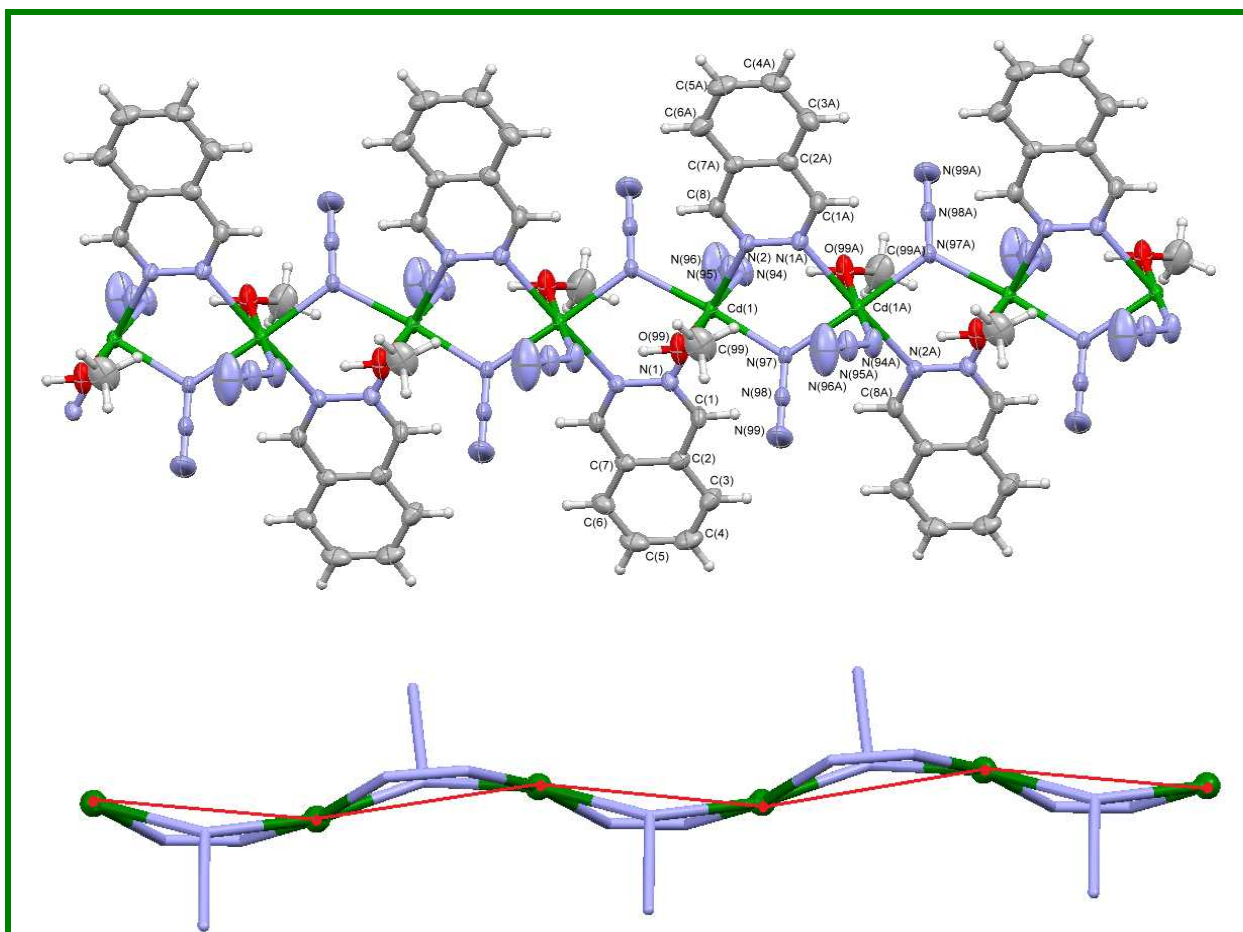
cząsteczki $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ łączą się w supramolekularne łańcuchy rozszerzające się wzdłuż osi krystalograficznej [011] (rysunek 41).



Rysunek 41. Supramolekularne jednowymiarowe łańcuchy związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

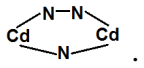
W rezultacie, otrzymany związek należy do stosunkowo rzadko spotykanych typów struktur kadmu opartych na mostkach SCN^- . Analiza wyników badań strukturalnych dla dwurdzeniowych związków kadmu(II) opartych na mostkach SCN^- , wykonana w oparciu o bazę Cambridge Structural Database (Version 5.36 –listopad 2014) i szczegółowo omówiona w rozdziale 2.3.3., dowiodła, że struktury dwurdzeniowe zawierające płaski ośmioczłonowy pierścień $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2\text{Cd}$ powstają głównie w przypadku zastosowania do syntezy N-donorowych ligandów wielokleszczowych wiążących się z jonem Cd^{2+} w sposób tri- lub tetradentny. Z literatury znany jest jeszcze tylko jeden dwurdzeniowy związek koordynacyjny kadmu z mostkami $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ i ligandem koordynującym monodentnie $[\text{Cd}_2(2\text{-methbenz})_4(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]$ [180], omówiony bardziej szczegółowo w rozdziale 2.3.3.

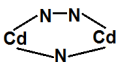
Interesującym jest porównanie struktury związku dwurdzeniowego $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ z jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$ o topologii łańcucha podwójnego typu *zyg-zag* (rysunek 42).



Rysunek 42. Struktura jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ o topologii łańcucha podwójnego typu *zyg-zag*.

W przypadku $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$, ftalazyna koordynuje do jonów kadmu(II) w sposób mostkowy. Ten sposób koordynacji organicznych ligandów N-heterocyklicznych z dwoma donorowymi atomami sąsiadującymi ze sobą, tak jak to ma miejsce w przypadku ftalazyny, wydaje się być preferowany w obecności jonów azydkowych, które w tego typu związkach wiążą się z jonami Cd^{2+} w sposób *end-to-on* ($(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)$).

Prowadzi to do utworzenia charakterystycznych pierścieni pięcioczłonowych . Analogiczny typ struktury potwierdzono dotychczas w przypadku trzech innych związków koordynacyjnych kadmu(II): $[\text{Cd}_5(\text{N}_3)_6(\text{btz})_2]_n$, $\{[\text{Cd}_2(3\text{-}(2\text{-pyr}1,2,4\text{-triaz})(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)(\text{N}_3))](\text{H}_2\text{O})_{1,5}\}_n$, $[\text{CdN}_3(3\text{-ptz})]_n$ omówionych w rozdziale 2.3.1. Parametry strukturalne

pięcioczłonowego mostka  w otrzymanym kompleksie $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$, ($\text{Cd-N}_{(\text{Ptz})} = 2,410(2) \text{ \AA}$ i $2,430(2) \text{ \AA}$ oraz $\text{Cd-N}_{(\text{N}_3)} = 2,308(2) \text{ \AA}$ i $2,313(2) \text{ \AA}$, a kąt $\text{Cd-N-Cd} = 115,5(1)^\circ$, $\text{N}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3) = 179,2(4)^\circ$), są porównywalne z danymi dla związków $[\text{Cd}_5(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_4(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{btz})_2]_n$ [80], $\{[\text{Cd}_2(3\text{-}(2\text{-pyr}1,2,4\text{-triaz})(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)(\text{N}_3))](\text{H}_2\text{O})_{1,5}\}_n$ [81], $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)(3\text{-ptz})]_n$ [82].

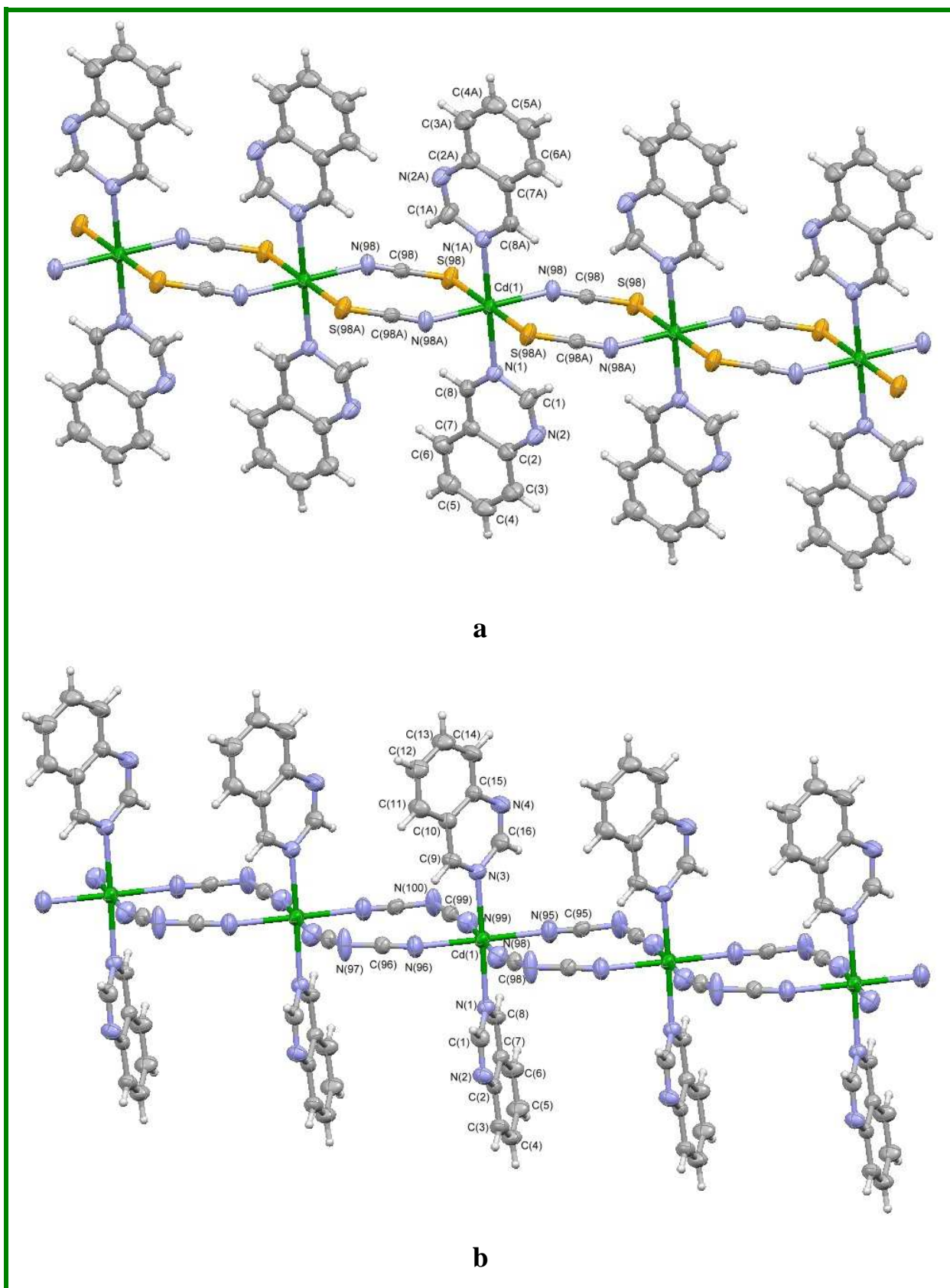
W dobrej korelacji z danymi literaturowymi pozostają również odległości Cd••Cd, wynoszące dla [Cd(Ptz)(MeOH)(μ -_{1,1}-N₃)(N₃)]_n 3,908 Å, a dla wymienionych powyżej związków odpowiednio: 3,742(7) Å, 3,972(1) Å oraz 3,8769(5) Å.

Jony kadmu(II) w polimerze koordynacyjnym [Cd(Ptz)(MeOH)(μ -_{1,1}-N₃)(N₃)]_n wykazują liczbę koordynacji 6. Wielościan koordynacyjny o geometrii zaburzonego oktaedru definiują cztery atomy azotu - dwa pochodzące od liganda organicznego i dwa od mostkowych ligandów azydkowych, które wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną oraz atomy tlenu cząsteczki metanolu i azotu terminalnego liganda azydkowego, znajdujące się w pozycjach aksjalnych. Łańcuchy polimeru koordynacyjnego [Cd(Ptz)(MeOH)(μ -_{1,1}-N₃)(N₃)]_n, równoległe do osi krystalograficznej [100], są dodatkowo stabilizowane przez wiązanie wodorowe O(99)–H(99)••N(94)ⁱⁱ [odległość D••A = 2,703(4) Å a kąt D—H••A=177,0°, (ii)=(1/2-x; 1/2+y; 1/2-z)].

Produktem reakcji azotanu kadmu(II) z azydkiem sodu i chinazoliną okazał się natomiast wcześniej już opublikowany związek koordynacyjny o wzorze [Cd(Qnz)₂(μ -_{1,3}-N₃)₂]_n [96]. Wyjątkowo interesującym jest jednak porównanie struktur [Cd(Qnz)₂(μ -_{1,3}-N₃)₂]_n i [Cd(Ptz)(MeOH)(μ -_{1,1}-N₃)(N₃)]_n. Związki różnią się sposobem koordynacji liganda N-heterocyklicznego i jonów azydkowych, jak również wymiarowością i topologią. Podczas gdy [Cd(Ptz)(MeOH)(μ -_{1,1}-N₃)(N₃)]_n jest polimerem koordynacyjnym 1D o topologii łańcucha *zyg-zag* (rys. 42) to [Cd(Qnz)₂(N₃)₂]_n wykazuje strukturę polimeru 2D o topologii kratki rombowej, opisywanej symbolem Schläfiego (4⁴;6²). Sześciokoordynacyjne jony kadmu(II) łączą się w warstwy równoległe do płaszczyzny (100), za pomocą czterech pojedynczych mostków μ -_{1,3}-N₃, a cząsteczki chinazoliny, wiążące się z jonem metalu monodentnie, znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny. W obrębie mostka azydkowego wiążącego atomy kadmu(II) w kierunku osi y obserwuje się nieuporządkowanie, polegające na występowaniu jednego z atomów azotu jonu N₃⁻ w dwóch pozycjach. Związki [Cd(Qnz)₂(μ -_{1,3}-SCN)₂]_n, [Cd(Qnz)₂(μ -_{1,5}-dca)₂]_n i [Cd(Ptz)₂(μ -_{1,5}-dca)₂]_n, wykazują natomiast strukturę polimeru koordynacyjnego 1D. Fragmenty jednowymiarowych struktur dla związków [Cd(Qnz)₂(μ -_{1,3}-SCN)₂]_n, [Cd(Qnz)₂(μ -_{1,5}-dca)₂]_n i [Cd(Ptz)₂(μ -_{1,5}-dca)₂]_n prezentuje rysunek 43a-c.

Związek [Cd(Ptz)₂(μ -_{1,5}-dca)₂]_n krystalizuje w grupie przestrzennej P-1 układu jednoskośnego, a jednostka asymetryczna obejmuje dwa krystalograficznie niezależne jony kadmu Cd(1) i Cd(2) związane z cząsteczką ftalazyny i jonem N(CN)₂⁻. Każdy z jonów Cd zajmuje pozycję szczególną Wyckoff'a, (Cd(1) zajmuje pozycję *e*, natomiast Cd(2) pozycję

f.) i daje początek dwóm niezależnym, wzajemnie równoległym łańcuchom polimeru koordynacyjnego.



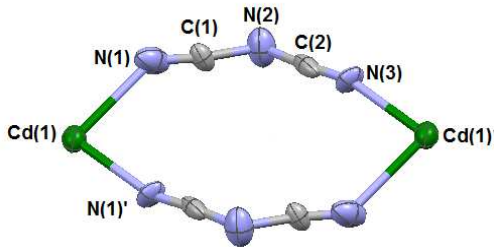


W przypadku wszystkich związków $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ analiza upakowania (Mercury wersja 3.3) wykazała topologię łańcucha prostego. Jony kadmu(II) są sześciokoordynacyjne i łączą się ze sobą w łańcuchy za pomocą podwójnych mostków $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ lub podwójnych mostków $\mu_{-1,5}\text{-dca}$ w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$. Sferę koordynacyjną jonów kadmu(II) w tych związkach dopełniają atomy azotu dwóch cząsteczek liganda heterocyklicznego (chinazoliny w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ oraz ftalazyny w $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$) przyjmujących położenie *trans* względem siebie. Centra metaliczne wraz z nieorganicznymi ligandami mostkowymi tworzą płaskie ośmioczłonowe pierścienie $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2\text{Cd}$ w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ lub dwunastoczłonowe pierścienie $(\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2\text{Cd})$ w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, a odległości $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ wynoszą 5,970 Å dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ oraz 7,627 Å i 7,623 Å odpowiednio dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$.

Łańcuchy polimeru koordynacyjnego w strukturach $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ są równoległe do osi krystalograficznej [100].

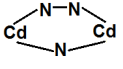
Parametry strukturalne dwunastoczłonowych pierścieni $\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2\text{Cd}$, potwierdzonych w przypadku struktur $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ (tabela 15) pozostają w dobrej zgodności z wartościami literaturowymi dla analogicznych związków kadmu $[\text{Cd}(\text{N},\text{N}'\text{bpda})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeOH}$ [129], $[\text{Cd}(\text{N},\text{N}'\text{bpda})(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,66 \text{ MeOH}$ [130] i $[\text{Cd}_2(\text{tptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ [131], szczegółowo opisanych w rozdziale 2.3.2.

Tabela 15. Parametry strukturalne dwunastoczłonowych pierścieni $(\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2\text{Cd})$ występujących w związkach $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$.

							
Długości wiązań [Å]				Miary kątów [°]			Cd...Cd
Cd-N1	Cd-N3	N1-C1	C1-N2	Cd1-N1-C1	C1-N2-C2	N1-Cd-N1'	
[Cd(Qnz)2(μ-1,5-dca)2]n							
2,328(3)	2,300(3)	1,139(5)	1,287(4)	153,6(3)	121,5(3)	90,1(1)	7,6279(6)
[Cd(Ptz)2(μ-1,5-dca)2]n							
2,46(1)	2,27(1)	1.08(2)	1.32(2)	139,0(1)	121,0(1)	89,6(4)	7,623(1)

Również geometria mostka $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2\text{Cd}$ w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ dobrze koreluje z parametrami strukturalnymi stwierdzonymi dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ i analogicznych układów znanych z literatury, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(4\text{-methpyr})_2]_n$ [183], $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{pyr})_2]_n$ [181,182], $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(4\text{-acetylpyr})_2]_n$ [184].

Długości wiązań Cd-N_L (L -ligand organiczny) we wszystkich otrzymanych w tej grupie związków kadmu(II) mieszczą się w przedziale 2,321(2)-2,430(2) Å i są analogiczne do wartości dla innych połączeń kadmu(II) z ligandami koordynującymi monodentnie, przykładowo: 2,352(3) i 2,342(3) Å dla związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{Im})_2]_n$ [134], 2,358(2) Å dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{aniline-N})_2]_n$ [185], czy 2,335(4) Å dla $[\text{Cd}(3\text{-OHMepy})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)]_n$ [90].

Podsumowując wyniki badań strukturalnych dla związków kadmu(II) na tym etapie można stwierdzić, że N-heterocykliczne ligandy organiczne koordynujące do jonu Cd^{2+} w sposób monodentny sprzyjają tworzeniu jednowymiarowych struktur polimerów koordynacyjnych opartych na podwójnych mostkach pseudohalogenowych, w głównej mierze o topologii łańcucha prostego. Znacznie rzadziej otrzymuje się dwuwymiarowe struktury polimerów koordynacyjnych (2D) lub związki dwurdzeniowe (0D). Jednoczesna koordynacja jonów azydowych i organicznych ligandów N-heterocyklicznych z dwoma donorowymi atomami sąsiadującymi ze sobą prowadzi do utworzenia charakterystycznych pięcioczłonowych mostków . Szczegółowe dane krystalograficzne, jak również długości wiązań i miary kątów dla związków z ligandami chinazoliną i ftalazyną, zawarte są w tabelach 1 oraz 3-7 dołączonej publikacji (**P1**).

Widma IR dimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ i polimerów koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$, potwierdzają obecność w sferze koordynacji N-heterocyklicznych ligandów organicznych, nieorganicznych jonów pseudohalogenowych, jak również obecność cząsteczek wody i metanolu, odpowiednio w związkach $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$. Na obecność N-donorowych ligandów (ftalazyny i chinazoliny) wskazują charakterystyczne pasma absorpcyjne w zakresie $1630\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$. Drgania rozciągające $\nu(\text{O}-\text{H})$ pochodzące od występującej w sferze koordynacji cząsteczki wody lub metanolu dla związków $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\text{N}_3)_2]_n$ pojawiają się odpowiednio przy 3399 cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz 3382 i 3356 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$. Występowanie jonów SCN^- w dimerze $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ i polimerze koordynacyjnym $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, potwierdzają pasma absorpcyjne odpowiednio przy 2120 i 2088 cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz przy 2097 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$. Pasma te przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ liganda tiocyjanianowego.

Generalnie jony SCN^- reprezentowane są przez trzy pasma odpowiadające odpowiednio drganiom $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$. W przypadku związków koordynacyjnych metali przejściowych z N-heterocyklicznymi ligandami organicznymi zakres drgań rozciągających $\nu(\text{CS})$ ($630\text{-}860\text{ cm}^{-1}$) oraz drgań zginających $\delta(\text{NCS})$ ($410\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) pokrywa się

z zakresem drgań pierścieni związków N–heterocyklicznych, stąd w sposób jednoznaczny dla tej grupy związków przypisać można najczęściej jedynie pasma odpowiadające drganiom $\nu(\text{CN})$. Warto zwrócić również uwagę na fakt, że położenie pasm $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$ w widmie w podczerwieni może stanowić istotną informację odnośnie sposobu koordynacji jonów tiocyjanianowych. Kryteria umożliwiające określenie sposobu koordynacji jonów tiocyjanianowych na podstawie położenia pasm $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ w widmie IR opracował Nakamoto [263]. Zgodnie z nimi:

- położenie pasm drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$ zmienia się w szeregu: jon tiocyjanianowy koordynujący przez atom azotu ($2040\text{--}2080\text{cm}^{-1}$) < jon tiocyjanianowy koordynujący przez atom siarki ($2090\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$) < jon tiocyjanianowy koordynujący mostkowo ($2110\text{--}2175\text{ cm}^{-1}$),
- pasma drgań rozciągających $\nu(\text{CS})$ jonów tiocyjanianowych koordynujących przez atom azotu występują w zakresie wyższych liczb falowych ($780\text{--}860\text{ cm}^{-1}$) niż pasma $\nu(\text{CS})$ jonów tiocyjanianowych wiążących się z jonem metalu poprzez atom siarki ($690\text{--}720\text{ cm}^{-1}$) czy koordynujących w sposób mostkowy ($630\text{--}800\text{ cm}^{-1}$),
- pasm odpowiadających drganiom zginającym $\delta(\text{NCS})$ dla N-związanych i S-związanych jonów tiocyjanianowych oczekuje się odpowiednio w przedziałach $460\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ oraz $410\text{--}440\text{ cm}^{-1}$.

Położenie pasm $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$ w widmie IR danego związku zależy jednak od wielu czynników, takich jak rodzaj atomu centralnego, jego ładunek, czy liczba jonów tiocyjanianowych w sferze koordynacji. Dlatego też w literaturze można znaleźć wiele przypadków związków, dla których obserwuje się wyraźne odchylenia od przedstawionych powyżej reguł. Dotyczy to przede wszystkim pasm $\nu(\text{CN})$ dla mostkujących jonów tiocyjanianowych, dla których opisana granica występowania w widmie IR ($2110\text{--}2175\text{ cm}^{-1}$) jest zazwyczaj zawyżona i często pasmo $\nu(\text{CN})$ dla jonów mostkowych $\mu_{-1,3}\text{--NCS}$ pojawia się poniżej 2110 cm^{-1} .

W widmach IR dla związków koordynacyjnych, w których występuje więcej niż jeden sposób koordynacji jonów tiocyjanianowych oczekuje się występowania pasm drgań pochodzących od poszczególnych typów jonów.

W przypadku związków $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{--SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{--SCN})_2]_n$ spełnione są kryteria Nakamoto. W widmie IR dla związku dwurdzeniowego obserwuje się zarówno pasmo $\nu(\text{CN})$ jonów tiocyjanianowych koordynujących terminalnie przez atom azotu (przy 2088 cm^{-1}), jak również pasmo $\nu(\text{CN})$

pochodzące od jonów SCN^- koordynujących w sposób mostkowy (przy 2120 cm^{-1}). Pasma $\nu(\text{CN})$ dla jonów mostkowych $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ w $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ pojawia się w widmie IR tego związku przy 2097 cm^{-1} , zgodnie z oczekiwaniami nieco poniżej wartości 2110 cm^{-1} .

Występowanie mostków azydkowych w polimerach $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$, potwierdza obecność w widmie IR pasm absorpcyjnych $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ (przy 2087 i 2036 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$ oraz 2070 i 2037 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]_n$), jak również pasm $\nu_s(\text{N}_3)$ (przy 1312 i 1337 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$ oraz 1307 i 1333 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$). Drgań zginających $\delta(\text{N}_3)$ należy oczekiwać w zakresie $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, jednak ich identyfikacja jest utrudniona, gdyż zakres występowania drgań pokrywa się z zakresem drgań pierścieni związków N-heterocyklicznych.

Podobnie jak dla tiocyjanianowych związków koordynacyjnych, również i w przypadku azydkowych połączeń obserwuje się występowanie pewnych zależności pomiędzy położeniem charakterystycznych pasm $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ i $\nu_s(\text{N}_3)$ a sposobem koordynacji jonu N_3^- . Przeprowadzona przez Cortesa i współpracowników [264] analiza wyników badań spektroskopowych i strukturalnych dla azydkowych związków koordynacyjnych dowiodła, że pasma rozciągające drgań asymetrycznych przypisywane mostkom $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ położone są przy wyższych liczbach falowych ($\geq 2100\text{ cm}^{-1}$) niż pasma przypisywane mostkom $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ (< 2100). Pasm drgań $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ odpowiadających terminalnym ligandom azydkowym oczekuje się natomiast przy niższych liczbach falowych w porównaniu z jonami tworzącymi mostki $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Z reguły, położenie pasm $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ligandów azydkowych zmienia się w szeregu: jon terminalny $\text{N}_3^- <$ jon azydkowy $\mu_{-1,1}\text{-N}_3 <$ jon azydkowy $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Informacji o koordynacji jonu N_3^- dostarczają również pasma $\nu_s(\text{N}_3)$ pochodzące od symetrycznych drgań rozciągających jonu N_3^- . Dla związków koordynacyjnych zawierających mostki $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ pasm tych oczekuje się ich przy $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$. Z kolei, w widmach IR związków, w których jon azydkowy koordynuje w sposób $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, pasm tych nie obserwuje się lub są one bardzo słabe [264]. W tabeli 16 zestawiono dane dotyczące występowania w widmach w podczerwieni pasm drgań rozciągających symetrycznych (ν_{sym}), asymetrycznych (ν_{asym}), oraz zginających ($\delta(\text{N}_3^-)$), dla różnych związków koordynacyjnych, według badań przeprowadzonych przez Cortesa [264].

Tabela 16. Dane dotyczące występowania w widmach w podczerwieni pasm drgań rozciągających symetrycznych (ν_{sym}), asymetrycznych (ν_{asym}) oraz zginających (δN_3^-) dla różnych związków koordynacyjnych [264].

Związek koordynacyjny	Sposób koordynacji	$\nu_{asym} N_3^- [cm^{-1}]$	$\nu_{sym} N_3^- [cm^{-1}]$	$\delta N_3^- [cm^{-1}]$
[Ni(terpy)(N ₃) ₂] ₂ •2H ₂ O	$\mu-1,1-N_3$	2050	1305	615, 600
[Cu,Ni(terpy)(N ₃) ₂] ₂ •2H ₂ O	$\mu-1,1-N_3$	2060	1300	615, 600
[Ni(pepci)(N ₃) ₂] ₂	$\mu-1,1-N_3$	2050	1300	620, 605
[Mn(terpy)(N ₃) ₂] ₂ •2H ₂ O	$\mu-1,1-N_3$	2075	1300	615, 605
N(CH ₃) ₄ [Mn(N ₃) ₃]	$\mu-1,3-N_3$	2110, 2020	-	620, 610
[Mn(bipy) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	$\mu-1,3-N_3$	2100, 2050	-	615, 600
[Ni(bipy) ₂ (N ₃) _n](ClO ₄) _n	$\mu-1,3-N_3$	2060, 2040, 2010	1345*	615, 600
[Mn(bipy)(N ₃) ₂] _n	$\mu-1,1-N_3$ $\mu-1,3-N_3$	2105, 2095, 2050	1325	615, 605

* bardzo słabe pasmo

Badania Ray'a [265, 266] pokazały natomiast istnienie zależności pomiędzy położeniem pasm odpowiadającym asymetrycznym drganiom rozciągającym w widmie w podczerwieni a parametrem Δd , definiowanym jako różnica pomiędzy długościami wiązań N(1)–N(2) i N(2)–N(3) mostkowego jonu azydowego N(1)–N(2)–N(3). Wzrostowi asymetrii mostka N_3^- towarzyszy z reguły przesunięcie pasma w kierunku wyższych liczb falowych.

Podane reguły, podobnie jak w przypadku związków koordynacyjnych zawierających jon SCN^- , mają jednak charakter przybliżony, co wynika z faktu, że położenie pasm $\nu_{as}(N_3)$ i $\nu_s(N_3)$ zależy od wielu czynników, w tym rodzaju atomu centralnego, jego ładunku, liczby jonów azydowych i obecności innych ligandów w sferze koordynacji. W literaturze znajduje się liczne przykłady związków, dla których obserwuje się wyraźne odchylenia od przedstawionych powyżej reguł.

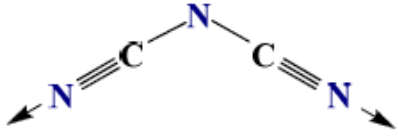
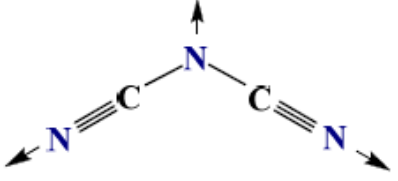
Wyniki badań dla $[Cd(Ptz)(MeOH)(\mu-1,1-N_3)(N_3)]_n$ pozostają w dobrej korelacji z przedstawionymi powyżej regułami. W widmie IR związku $[Cd(Ptz)(MeOH)(\mu-1,1-N_3)(N_3)]_n$ obserwuje się dwa intensywne pasma przy 2087 i 2036 cm^{-1} odpowiadające odpowiednio drganiom $\nu_{as}(N_3)$ grupy mostkowej $\mu-1,1-N_3$ oraz terminalnego liganda azydowego. Pasma symetrycznych drgań rozciągających $\nu_{as}(N_3)$ zaobserwowano przy liczbach falowych 1312 i 1337 cm^{-1} .

W widmie IR dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego $[Cd(Qnz)_2(\mu-1,3-N_3)_2]_n$ zawierającego jedynie mostki $\mu-1,1-N_3$ stwierdzono występowanie intensywnych pasm $\nu_{as}(N_3)$ przy 2070 i 2037 cm^{-1} , oraz słabych pasm $\nu_s(N_3)$ przy 1307 i 1333 cm^{-1} . Zgodnie z postulatami zaproponowanymi przez Cortesa [264] oczekiwać by można jednego intensywnego $\nu_{as}(N_3)$ i przy wyższych liczbach falowych. Rozszczepienie i przesunięcie pasma $\nu_{as}(N_3)$ w przypadku $[Cd(Qnz)_2(\mu-1,3-N_3)_2]_n$ najprawdopodobniej wynika z występowania w strukturze tego związku nieuporządkowania w obrębie mostkowych

ligandów azydkowych. Intensywne badania nad występowaniem zależności pomiędzy położeniem w widmie IR pasm charakterystycznych $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ i $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ a sposobem koordynacji jonu $\text{N}(\text{NC})_2^-$ prowadził H.Köhler wraz ze współpracownikami [267]. Przeprowadzone przez nich szczegółowe analizy zaowocowały następującymi obserwacjami:

- dla nieskoordynowanego jonu dicyjanoamidowego pasm drgań rozciągających należy oczekiwać przy liczbach falowych $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ 2232cm^{-1} oraz $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ 2179cm^{-1} ,
- dla jonu dicyjanoamidowego koordynującego terminalnie do centrum metalicznego, z wykorzystaniem tylko atomu azotu grupy cyjanowej, pasma drgań $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ przesunięte są w kierunku mniejszych liczb falowych i można obserwować je w zakresie $2160\text{--}2175\text{ cm}^{-1}$,
- mostkowa koordynacja jonów dicyjanoamidowych do dwóch lub więcej atomów metalu powoduje przesunięcie położenia pasm drgań rozciągających w kierunku wyższych liczb falowych w stosunku do nieskoordynowanego jonu dicyjanoamidowego (tabela 17),
- dla koordynującego w sposób $\mu_{-1,5}$ jonu dicyjanoamidowego pasm drgań rozciągających $\nu_{as} + \nu_s (\text{C}\text{--}\text{N}_{dca})$ oczekuje się przy liczbach falowych $> 2250\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy dla tego samego liganda koordynującego w sposób $\mu_{-1,3,5}$ pasma $\nu_{as} + \nu_s (\text{C}\text{--}\text{N}_{dca})$ występują $> 2280\text{cm}^{-1}$. Zakresy drgań pasm $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ i $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ dla powyższych koordynacji zestawiono w tabeli 17.

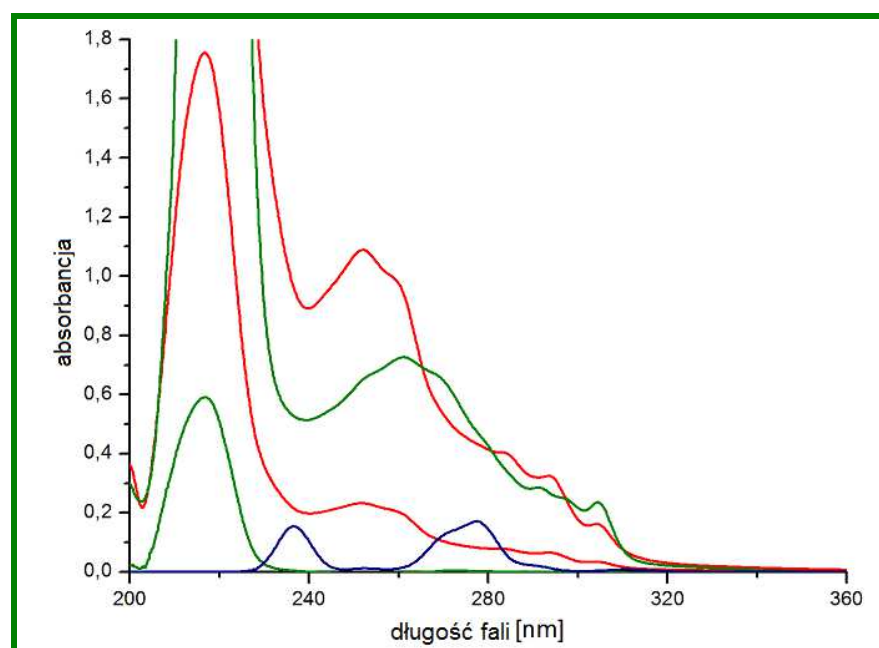
Tabela 17. Zakresy drgań pasm $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ i $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})$ dla koordynacji $\mu_{-1,5}$ i $\mu_{-1,3,5}$ jonu dicyjanoamidowego

	
$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})=2190\text{--}2200\text{cm}^{-1}$ $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})=2235\text{--}2250\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})=2200\text{--}2225\text{cm}^{-1}$ $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N}_{dca})=2250\text{--}2280\text{cm}^{-1}$

Widma oscylacyjne polimerów koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{--dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{--dca})_2]_n$ potwierdzają obecność w strukturze związku mostkowego liganda dicyjanoamidowego koordynującego do jonu centralnego w sposób $\mu_{-1,5}\text{--dca}$. Pasma występujące przy 2301 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{--dca})_2]_n$, oraz 2294 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{--dca})_2]_n$ odpowiadają drganiom rozciągającym $\nu_{as} + \nu_s (\text{C}\text{--}\text{N}_{dca})$. Z kolei, pasma przy liczbach falowych 2239 cm^{-1} oraz 2237 cm^{-1} , dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{--dca})_2]_n$

i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, znajdują się w zakresie odpowiadającym asymetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$. Przy niższych liczbach falowych, 2171 cm^{-1} oraz 2173 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ położone są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym symetrycznym $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$. Położenie tych ostatnich nieznacznie odbiega od zakresu podanego przez Köhlera, ale pozostaje w dobrej zgodności z danymi literaturowym dla analogicznych związków tego typu.

Dla związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz czystego (wolnego) liganda ftalazyny zarejestrowano widma elektronowe w roztworze metanolu (10^{-4} mol/dm^3 ; rysunek 44).

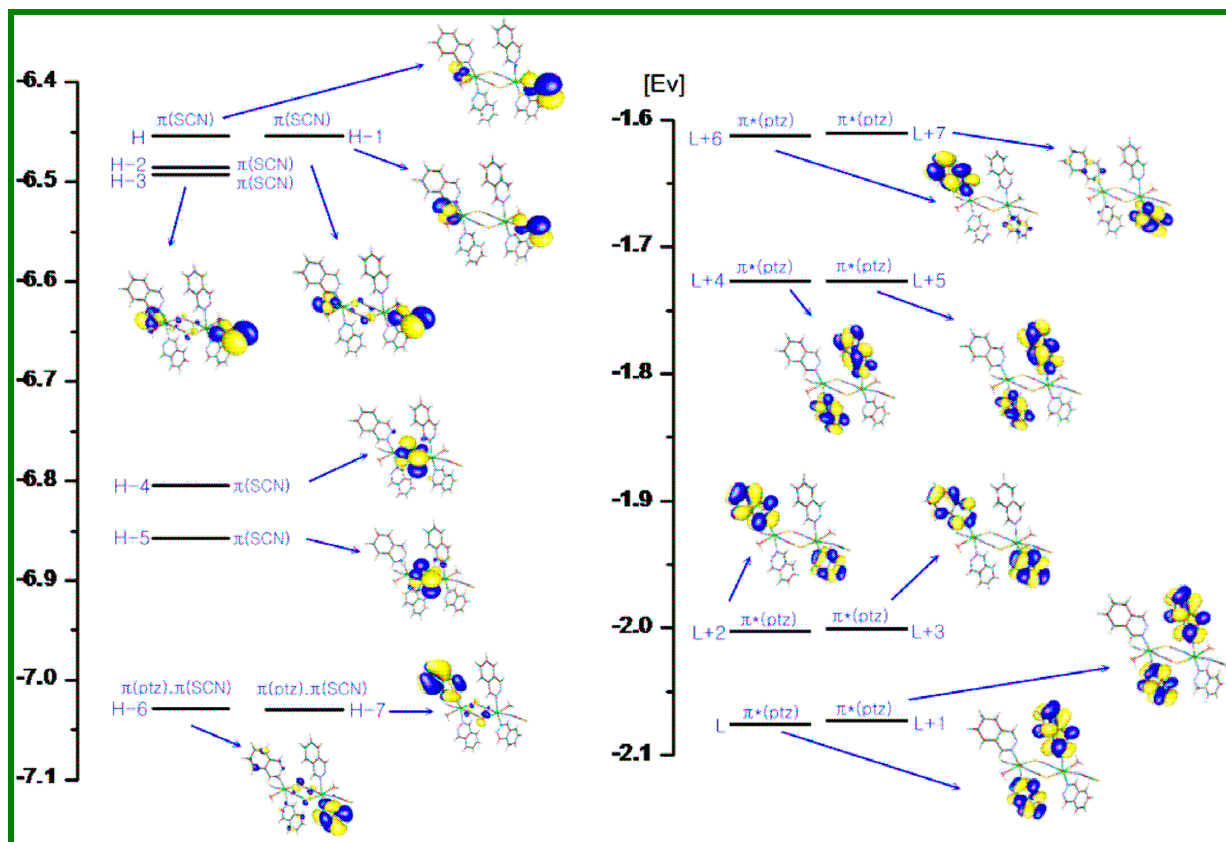


Rysunek 44. Widmo elektronowe zarejestrowane w roztworze metanolu (10^{-3} i 10^{-4} mol/dm^3) dla związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (kolor zielony) oraz wolnego liganda (kolor czerwony). Widmo obliczone teoretycznie dla kompleksu (kolor niebieski).

Zgodnie z oczekiwaniami (jon Cd^{2+} ma konfigurację elektronów walencyjnych $4d^{10}$) w widmie elektronowym związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ nie obserwuje się pasm odpowiadających przejściom d-d (800-400 nm). W zakresie 350-200 nm zauważa się duże podobieństwa pomiędzy widmami elektronowymi związku koordynacyjnego i ftalazyny, co wskazuje na dominujący udział przejść wewnątrz liganda organicznego w widmie elektronowym $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

W celu pełniejszego zrozumienia struktury elektronowej związku koordynacyjnego i określenia charakteru przejść elektronowych zostały przeprowadzone obliczenia teoretyczne przy wykorzystaniu kwantowych metod funkcjonału gęstości (DFT/TD-DFT).

Energie i charakter kilku najwyższych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych niezajętych orbitali molekularnych dla $[\text{Cd}_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ przedstawiono na rysunku 45.



Rysunek 45. Diagram przedstawiający energię i charakter kilku najwyższych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych niezajętych orbitali molekularnych dla związku $[\text{Cd}_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

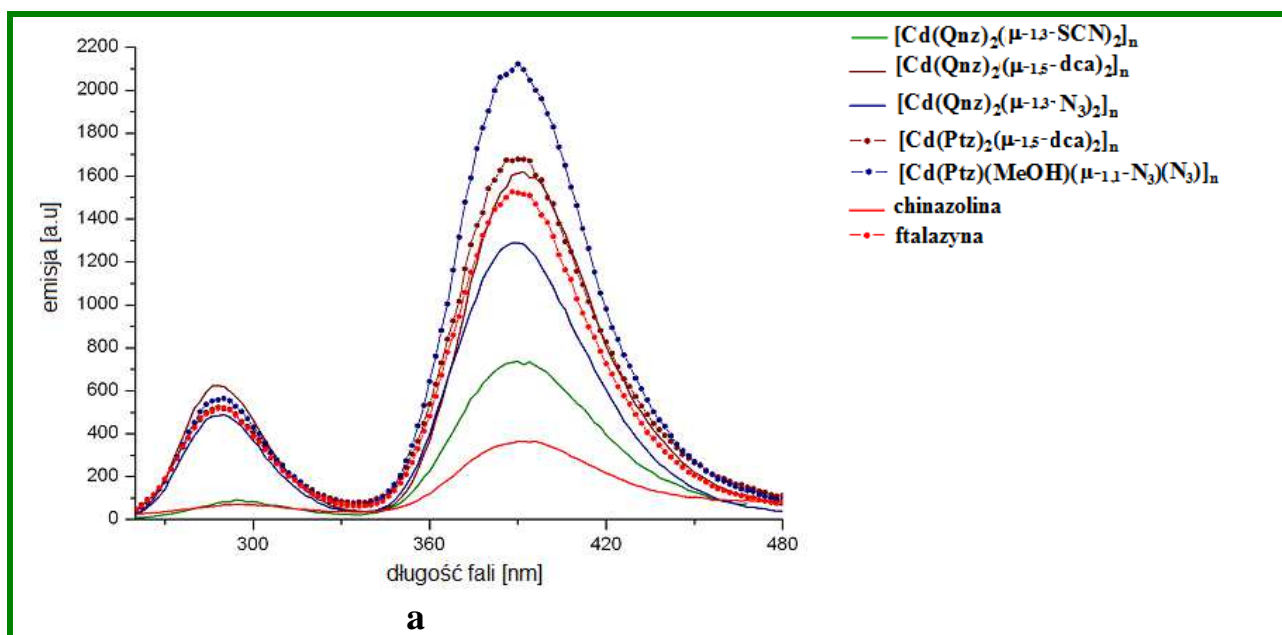
Orbitale HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 i HOMO-4 związku $[\text{Cd}_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ są w głównej mierze zlokalizowane na jonach SCN^- , podczas gdy niżej energetyczne orbitale molekularne mają przede wszystkim charakter orbitali π ftalazyny. Natomiast w orbitale LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5, LUMO+6 i LUMO+7 związku $[\text{Cd}_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ dominujący wkład wnoszą π^* -antywiążące orbitale liganda organicznego.

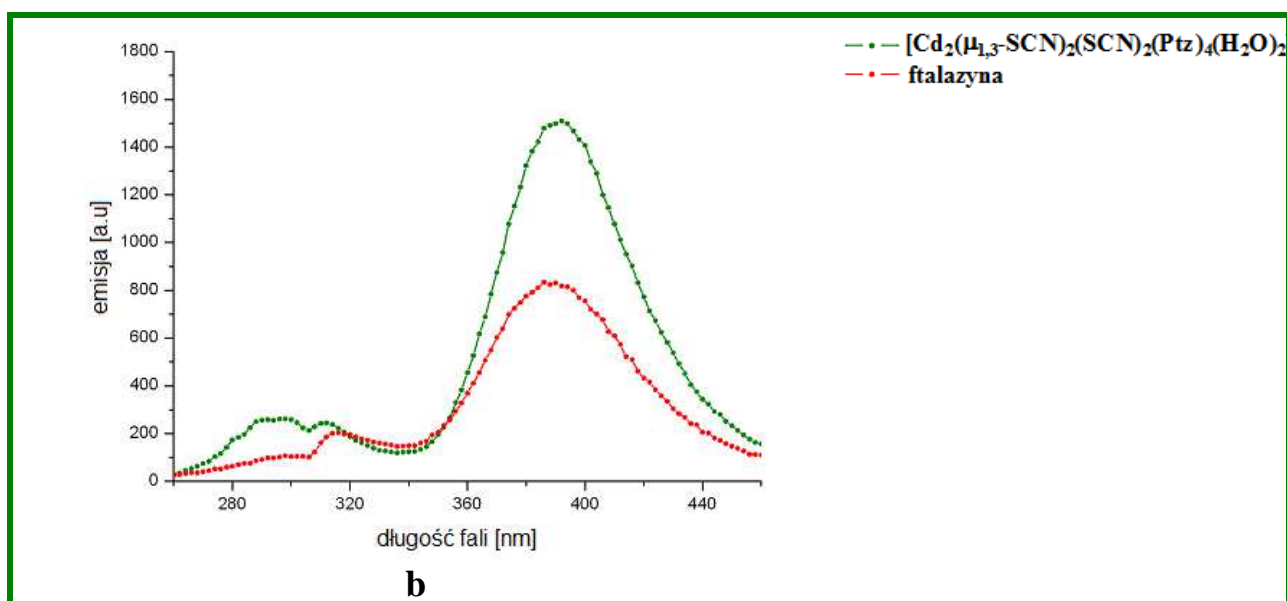
Teoretyczne widmo elektronowe pozostaje w dobrej zgodności z widmem eksperymentalnym, zarówno pod względem położenia pasm jak i rozkładu natężeń (rysunek 44). Energie przejść elektronowych wraz z odpowiadającymi im siłami oscylatora oraz opisem charakteru przejść, uzyskane metodą TD-DFT/B3LYP zestawiono w tabeli 8 zawartej w publikacji **P1** dołączonej do niniejszego podrozdziału. W tabeli tej podano również dane eksperymentalne dotyczące położenia maksimów pasm absorpcji wraz propozycją przyporządkowania wyników obliczeń i eksperymentu. Zgodnie z wynikami obliczeń

teoretycznych TD-DFT, w widmo elektronowe $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ wnoszą wkład przejścia wewnątrzligandowe *IL* ($\pi(\text{Ptz}) \rightarrow \pi^*(\text{Ptz})$ i $\pi(\text{SCN}) \rightarrow \pi^*(\text{SCN})$) oraz przejścia przeniesienia ładunku od liganda do liganda *LLCT* ($\pi(\text{SCN}) \rightarrow \pi^*(\text{Ptz})$). Warto nadmienić, że pierwsze z nich mają dominujący udział.

Dla wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II) z chinazoliną oraz ftalazyną przeprowadzono badania ich właściwości emisyjnych, określając zakresy wzbudzenia oraz emisji. Właściwości emisyjne polimerów koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ badano w temperaturze pokojowej w ciele stałym metodą odbiciową, natomiast badania luminescencyjne dla dimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ przeprowadzono w roztworze metanolu (10^{-4} mol/dm^3). Dla porównania, zbadano także właściwości emisyjne wolnych ligandów chinazoliny oraz ftalazyny.

Widma emisyjne otrzymanych kompleksów i wolnych ligandów w ciele stałym i w roztworze metanolu prezentuje rysunek 46. Położenia maksimów w widmach wzbudzenia i emisji dla poszczególnych związków zestawiono w tabeli 18.





Rysunek 46. Widma emisyjne otrzymanych związków kadmu(II) i wolnych ligandów w ciele stałym (a) i w roztworze metanolu (b).

Tabela 18. Położenia maksimów wzbudzenia i emisji dla związków kadmu(II) z ligandami chinazoliną i fthalazyną.

Ligand/związek kooordynacyjny	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
Qnz*	240	295/397
$[Cd(Qnz)_2(\mu_{-1,3}-SCN)_2]_n$	240 ± 10	295/392
$[Cd(Qnz)_2(\mu_{-1,5}-dca)_2]_n$	240 ± 10	291/389
$[Cd(Qnz)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2]_n$	240 ± 10	287/385
Ptz*	245	290/390
$[Cd(Ptz)_2(\mu_{-1,5}-dca)_2]_n$	245	287/389
$[Cd(Ptz)(MeOH)(\mu_{-1,1}-N_3)(N_3)]_n$	245	287/389
Ptz **	240 ± 10	300/397
$[Cd_2(\mu_{-1,3}-SCN)_2(SCN)_2(Ptz)_4(H_2O)_2]$	240 ± 10	300/397

*ciało stałe, **roztwór MeOH

Duże podobieństwo widm emisyjnych wolnych ligandów i odpowiadających im związków koordynacyjnych kadmu(II), zarówno w ciele stałym jak i roztworze, pozwala wnioskować że za emisję w związkach kadmu(II) odpowiedzialne są przejścia $\pi-\pi^*$ liganda N-heterocyklicznego. Dla wszystkich otrzymanych związków kadmu(II) obserwuje się wzmocnienie fluorescencji w porównaniu z wolnym ligandem organicznym, będące efektem wzrostu sztywności liganda na skutek kompleksacji co w znacznym stopniu redukuje liczbę przejść bezpromienistych [86, 115, 268].

Stabilność termiczną otrzymanych polimerów koordynacyjnych kadmu zbadano za pomocą termoanalyzera TG-DTA-SETSYS-16/18 sprzężonego ze spektrometrem mas ThermoStar. Związki zawierające jony azydkowe $[Cd(Qnz)_2(\mu_{-1,3}-N_3)_2]_n$ i $[Cd(Ptz)(MeOH)(\mu_{-1,1}-N_3)(N_3)]_n$ wybuchły podczas ogrzewania powyżej zakresu

temperatur 384-407°C. Podany zakres temperaturowy odpowiada temperaturze wybuchu czystego azydku kadmu (405-410°C). Ograniczenie przepływu tlenu umożliwiło zarejestrowanie krzywych termooanalitycznych jedynie dla pierwszego z wymienionych związków. Schematy rozkładu termicznego dla związków $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ zostały zawarte w publikacji (**P1**) dołączonej do niniejszego podrozdziału (Schemat 1).

Rozkłady termiczne otrzymanych polimerów koordynacyjnych kadmu(II) są procesami wieloetapowymi. Dla polimerów koordynacyjnych z chinazoliną $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ pierwszy etap rozkładu termicznego rozpoczyna się w zakresie temperatur 150-180°C i odpowiada uwolnieniu liganda organicznego (proces endotermiczny), którego spalanie rozpoczyna się w temperaturze 243°C (proces egzotermiczny). W przypadku związków $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ spalanie liganda zachodzi jednoetapowo, podczas gdy dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ - proces ten składa się z kilku podetapów. Stabilność termiczna polimerów koordynacyjnych z chinazoliną zmniejsza się w szeregu: $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n > [\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n > [\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$. Rozkład termiczny związku $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ rozpoczyna się w temperaturze o 19°C wyższej niż związku $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ i aż o 32°C wyższej w porównaniu z $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$. Zmiany temperatur rozkładu związków $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ dobrze korespondują ze zmniejszającą się w tej samej kolejności masą molową, wynoszącą odpowiednio 504,79; 488,87 and 456,79 g/mol, co z kolei jest związane ze wzrostem molowej pojemności cieplnej wraz ze wzrostem masy molekularnej. Spalanie ftalazyny w przypadku związku $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ zachodzi w temperaturze 234-314°C. Powstałe po uwolnieniu liganda organicznego sole nieorganiczne $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ (w przypadku $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$), $\text{Cd}(\text{N}_3\text{C}_2)_2$ (dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$) i $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ ulegają dalszym przemianom (Schemat 1 w publikacji dołączonej do niniejszego podrozdziału). Przykładowo, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ wolno przekształca się w $\text{Cd}(\text{SCN})(\text{CN})$, a następnie bardzo szybko w CdS , który utlenia się w strumieniu powietrza do CdSO_4 . Ten ostatni jest trwały do temperatury około 800 °C i następnie wolno przekształca się w produkt końcowy – CdO .

5.2.2. Związki koordynacyjne kadmu(II) z 2,2';6',2''-terpirydyną (*terpy*) oraz 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną (*tppz*)

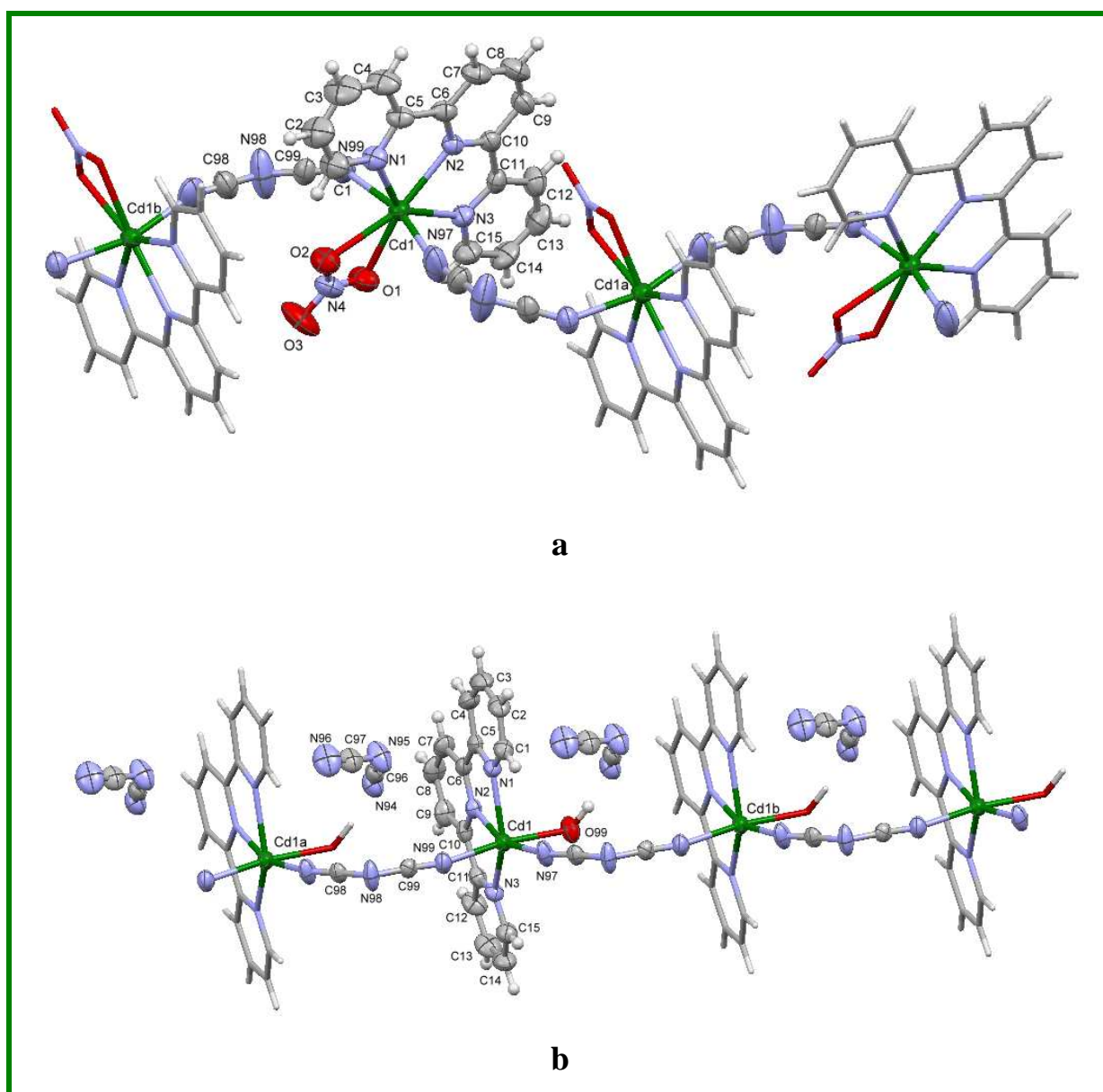
Podczas gdy 2,2';6',2''-terpirydyna (*terpy*) z reguły koordynuje do jonu metalu w sposób tridentny, a rzadziej bidentnie, to 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna (*tppz*) może łączyć się z jonem metalu również na wiele innych sposobów, dając możliwość uzyskania struktur o różnorodnych wymiarowościach i topologiach.

Biorąc pod uwagę, że *tppz* został zaprojektowany jako analog 2,2';6',2''-terpirydyny, który dzięki obecności sześciu atomów donorowych może pełnić jednak również funkcję mostka pomiędzy atomami centralnymi, interesującym wydawało się porównanie zdolności koordynacyjnych tych ligandów.

W rezultacie przeprowadzonych syntez z wykorzystaniem powyższych ligandów oraz nieorganicznych jonów dicyjanoamidowych i azydkowych otrzymano i zbadano 9 nowych połączeń koordynacyjnych, pięć z 2,2';6',2''-terpirydyną (*terpy*): $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ oraz cztery z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną (*tppz*): $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$.

Wśród otrzymanych związków pięć wykazuje strukturę polimerów koordynacyjnych 1D, a jeden jest dwuwymiarowym polimerem koordynacyjnym. Otrzymano również jeden dimer $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ oraz dwa związki jednordzeniowe $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, które ze względu na obecność w sferze koordynacji cząsteczki wody tworzą interesujące struktury supramolekularne.

Dzięki zastosowaniu do syntezy różnych rozpuszczalników (rozdział 4.2) otrzymane zostały dwa różne polimery koordynacyjne z jonem dicyjanoamidowym i ligandem 2,2';6',2''-terpirydyną $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ (rysunek 47).



Rysunek 47. Fragmenty łańcuchów polimerów koordynacyjnych z jonem dicyjanoamidowym i ligandem 2,2';6',2''-terpirydyną $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (a), $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ (b).

Jednowymiarowy polimer koordynacyjny $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ wykazuje topologię łańcucha typu *zyg-zag*, w którym siedmiokoordynacyjne centra metaliczne łączą się ze sobą za pomocą pojedynczych mostków $\mu_{-1,5}\text{-dca}$. Do określenia geometrii wielościanu koordynacyjnego wyznaczonego przez trzy atomy pochodzące od 2,2';6',2''-terpirydyny, dwa atomy tlenu grupy nitrowej oraz dwa atomy azotu należące do dwóch ligandów mostkowych $\mu_{-1,5}\text{-dca}$ zastosowano metodę CShM (Continuous Shape Measures) opracowaną przez Miguela Llunella i Santiago Alvareza (Uniwersytet w Walencji) [269]. Metoda ta posługuje się oprogramowaniem SHAPE (Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools), który pozwala określić dla danego rzeczywistego kompleksu względny stopień podobieństwa jego geometrii do geometrii wielościanów modelowych. Dla liczby koordynacji 7, modelowymi

wielościانami koordynacyjnymi są oktaedr z dodatkowym wierzchołkiem (MOC), bipiramida pentagonalna (BPY) oraz pryzmat trygonalny z dodatkowym wierzchołkiem (MTP). Miara odkształcenia od idealnej geometrii jest parametr $S_Q(P)$ wyznaczany zgodnie z równaniem, gdzie:

$$S_Q(P) = \min \left[\frac{\sum_{i=1}^n |\vec{q}_i - \vec{p}_i|^2}{\sum_{i=1}^n |\vec{q}_i - \vec{q}_0|^2} \right] \times 100$$

Parametr $S_Q(P)$ może przyjmować wartości z przedziału 0-100, chociaż w praktyce wartości $S_Q(P) > 40$ należą do rzadkości. Im większy jest względny stopień podobieństwa rzeczywistej geometrii do geometrii wielościanu modelowego tym mniejsza jest wartość parametru $S_Q(P)$. Wyraźnych odchylen od geometrii wielościanu modelowego można się spodziewać gdy $S_Q(P) > 3$. Wartości $S_Q(P)$ uzyskane w przypadku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5-\text{dca}})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ odpowiednio dla geometrii modelowych MOC, MTP i BPY wynoszą 7,731, 6,079 i 1,521. Otrzymane wartości wyraźnie wskazują, że węzły w polimerze koordynacyjnym $[\text{Cd}(\mu_{-1,5-\text{dca}})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ wykazują geometrię zaburzonej bipiramidy pentagonalnej. W płaszczyźnie ekwatorialnej bipiramidy pentagonalnej znajdują się trzy atomy pochodzące od 2,2';6',2"-terpirydyny, wiążącej się z jonem Cd^{2+} w sposób tridentny oraz dwa atomy tlenu grupy nitrowej, koordynującej do jony centralnego w sposób chelatowy. Pozycje apikalne zajmują dwa atomy azotu jonu dicyjanoamidowego, łączące kolejne centra metaliczne mostkami $\mu_{-1,5-\text{dca}}$ w polimeryczne łańcuchy biegnące równolegle do osi krystalograficznej [010]. Parametry mostka $\text{Cd}(\mu_{-1,5-\text{dca}})\text{Cd}$ ($\text{Cd}(1)-\text{N}(99) = 2,293(3)$ Å, $\text{Cd}(1)-\text{N}(97) = 2,266(4)$ Å, $\text{C}(99)-\text{N}(98)-\text{C}(98) = 120,6(4)^\circ$, $\text{Cd}\cdots\text{Cd}=7,476$ Å) dobrze korelują z danymi strukturalnymi dla $[\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\mu_{-1,5-\text{dca}})](\text{ClO}_4)_3$ [132], w którym jony kadmu(II) łączą się ze sobą pojedynczym mostkiem $\mu_{-1,5-\text{dca}}$ (tabela 9, rozdział 2.3.2).

W dużym stopniu wyraźne odchylenia rzeczywistej geometrii wielościanu koordynacyjnego w $[\text{Cd}(\mu_{-1,5-\text{dca}})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ od geometrii idealnej bipiramidy pentagonalnej są konsekwencją bidentnej koordynacji jonu NO_3^- oraz tridentnej koordynacji 2,2';6',2"-terpirydyny, co potwierdzają wartości kątów w płaszczyźnie ekwatorialnej wielościanu koordynacyjnego. Kąty chwytu jonu NO_3^- ($50,88(9)^\circ$) i 2,2';6',2"-terpirydyny ($69,45(10)$ i $69,23(9)^\circ$) są mniejsze od wartości oczekiwanej dla idealnej bipiramidy pentagonalnej (72°), podczas gdy pozostałe kąty w płaszczyźnie ekwatorialnej ($\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{O}(2) = 84,74(9)^\circ$ oraz $\text{N}(3)-\text{Cd}(1)-\text{O}(1) = 86,17(9)^\circ$) przyjmują wartości $>72^\circ$.

Długości wiązań Cd–N_{terpy} (2,338(3), 2,374(3) i 2,381(3) Å) są wyraźnie dłuższe w porównaniu z długościami wiązań Cd–N_{dca} (2,293(3) i 2,266(4) Å), a długość wiązania między atomem Cd(II) a atomem azotu centralnego pierścienia pirydynowego w cząsteczce 2,2';6',2"-terpirydyny (2,338(3) Å) jest krótsza niż dla skrajnych pierścieni (2,374(3) i 2,381(3) Å). Skrócenie długości wiązania między jonem metalu a atomem azotu centralnego pierścienia pirydynowego obserwuje się dla większości związków koordynacyjnych metali przejściowych zawierających ligandy terpirydynowe.

Długości wiązań Cd–O_(NO₃) wynoszące 2,407(2) i 2,530(2) Å potwierdzają bidentną koordynację jonu NO₃[–]. Średnia wartość długości wiązania Cd–O wyznaczona dla 55 związków koordynacyjnych, dla których badania strukturalne potwierdziły obecność w sferze koordynacji trójkleszczowego N-donorowego liganda organicznego i jonu NO₃[–] łączącego się z jonem metalu poprzez dwa atomy tlenu wynosi 2,454(8) Å. Dla porównania, średnia wartość długości wiązania Cd–O, wyznaczona w oparciu o bazę CSD dla 40 związków, dla których badania strukturalne potwierdziły obecność w sferze koordynacji trójkleszczowego N-donorowego liganda organicznego i jonu NO₃[–] łączącego się z jonem metalu poprzez jeden atom tlenu wynosi 2,401(1) Å. Bidentna koordynacja jonu NO₃[–] w [Cd(μ_{–1,5}–dca)(NO₃)(terpy)]_n została potwierdzona także za pomocą metody opracowanej przez Kleywegt'a [270], a szczegółowo omówionej w tabeli 1 zawartej w publikacji dołączonej do niniejszego podrozdziału (**P2**).

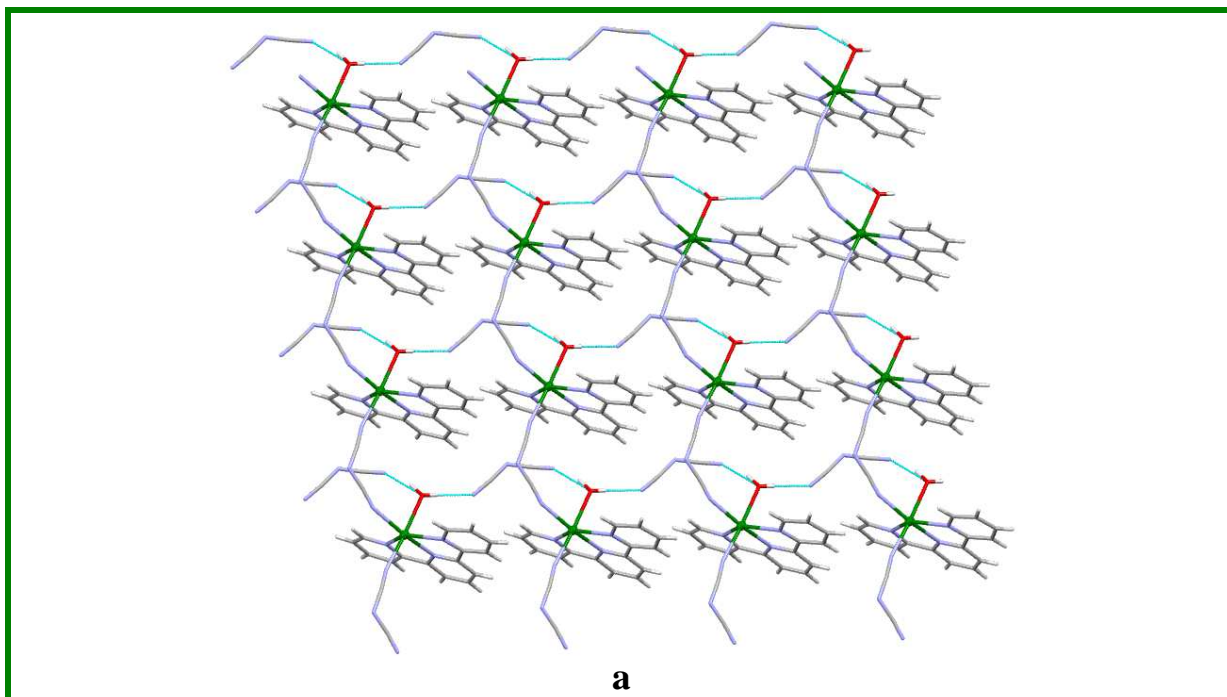
Drugi z jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych z 2,2';6',2"-terpirydyną i nieorganicznym ligandem dicyjanoamidowym, o wzorze [Cd(μ_{–1,5}–dca)(terpy)(H₂O)]_n•n(dca), wykazuje topologię łańcucha prostego. Struktura tego związku zbudowana jest z kationowych podjednostek [Cd(μ_{–1,5}–dca)(terpy)(H₂O)]_n⁺⁺, w których centra metaliczne połączone są pojedynczymi mostkami μ_{–1,5}–dca, a ładunek jednostek [Cd(μ_{–1,5}–dca)(terpy)(H₂O)]_n⁺⁺ w sieci krystalicznej jest zubożniany przez obecność nieskoordynowanych jonów N(CN)₂[–]. W tym przypadku, centra metaliczne są sześciokoordynacyjne, a wielościan koordynacyjny definiowany przez trzy atomy pochodzące od 2,2';6',2"-terpirydyny, atom tlenu skoordynowanej cząsteczki wody oraz dwa atomy azotu należące do dwóch ligandów mostkowych μ_{–1,5}–dca wykazuje geometrię zaburzonego oktaedru. Płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają trzy atomy azotu liganda organicznego oraz atom azotu mostkowego liganda dicyjanoamidowego. Pozycje apikalne zajęte są z kolei przez drugi atom azotu mostka μ_{–1,5}–dca oraz atom tlenu cząsteczki wody. Główną przyczyną odchylenia rzeczywistej geometrii wielościanu koordynacyjnego od geometrii idealnego

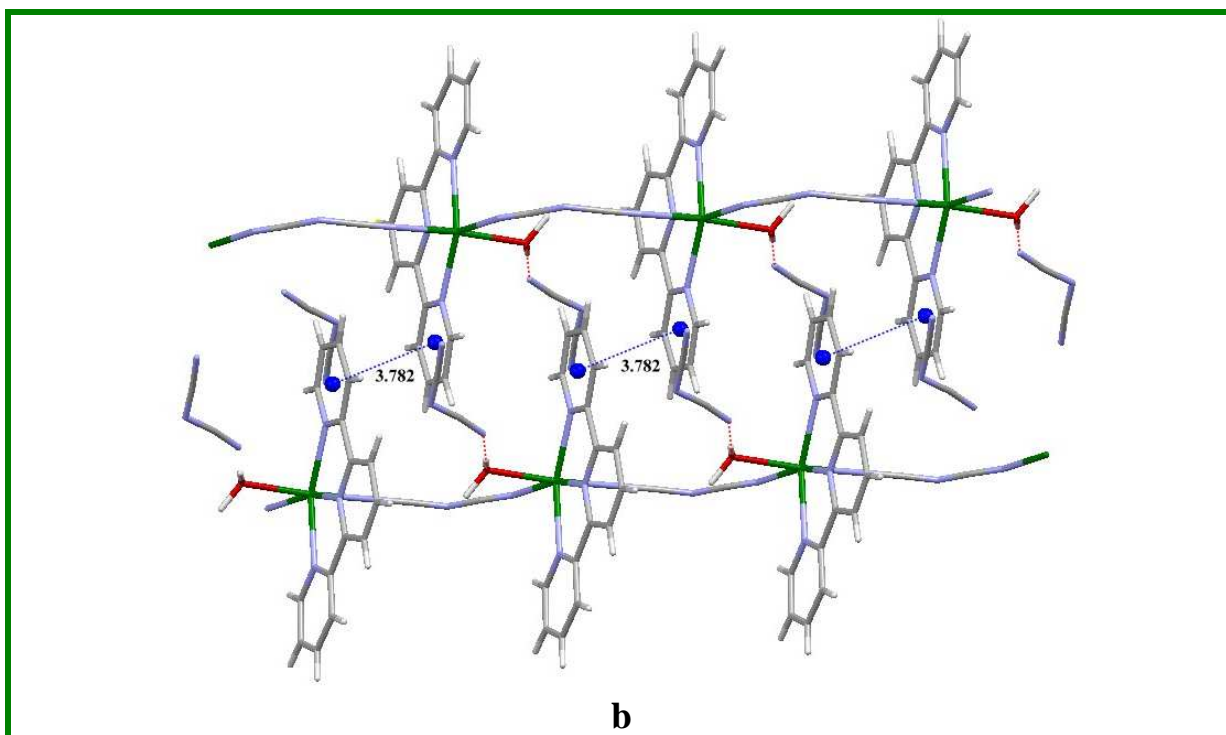
oktaedru jest tridentna koordynacja 2,2';6',2''-terpirydyny. Kąty chwytu 2,2';6',2''-terpirydyny ($69,42(8)^\circ$ i $70,34(9)^\circ$) są znacznie mniejsze od wartości oczekiwanych dla idealnego oktaedru (90°).

Parametry strukturalne mostka $\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})\text{Cd}$ w $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n^{n+}$, ($\text{Cd}(1)\text{-N}(97) = 2,229(3) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(99) = 2,284(3) \text{ \AA}$, $\text{Cd}\cdots\text{Cd} = 7,668 \text{ \AA}$, $\text{C}(97)\text{-N}(95)\text{-C}(96) = 121,5(3)^\circ$) pozostają w zgodzie z danymi diskutowanymi powyżej dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, jak i również danymi literaturowymi dla analogicznych związków koordynacyjnych.

Długość wiązania $\text{Cd-O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ wynosi $2,387(2) \text{ \AA}$ i pozostaje w dobrej zgodności ze średnią wartością $2,325(7) \text{ \AA}$, obliczoną w oparciu o bazę CSD dla 73 związków z ligandem tridentnym i cząsteczką wody w sferze koordynacji. Wartości długości Cd-N_{dca} ($2,229(3)$ i $2,283(3) \text{ \AA}$) oraz $\text{Cd-N}_{\text{terpy}}$ ($2,371(2)$, $2,322(2)$ i $2,354(2) \text{ \AA}$) dobrze korelują z wartościami diskutowanymi powyżej dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$.

W sieci krystalicznej łańcuchy $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n^{n+}$ i nieskoordynowane jony $\text{N}(\text{CN})_2^-$ łączą się w dwuwymiarową sieć supramolekularną poprzez wiązania wodorowe pomiędzy skoordynowaną cząsteczką wody i znajdującym się poza sferą koordynacji jonem dicyjanoamidowym $(\text{O}(99)\text{-H}(1\text{A})\cdots\text{N}(96))^{\text{i}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 2,820(4)$, $\text{D-H}\cdots\text{A} = 178,4^\circ$; (i): $1+x, y-1, z$] oraz $\text{O}(99)\text{-H}(1\text{B})\cdots\text{N}(94))^{\text{ii}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 2,840(4) \text{ \AA}$, $\text{D-H}\cdots\text{A} = 165,0^\circ$; (ii): $+x, y, z$] (rysunek 48a). Sąsiadujące płaszczyzny supramolekularne równoległe do płaszczyzny (001) łączą się ze sobą za pomocą oddziaływań $\pi\text{-}\pi$ stakingowych [$3,782(2) \text{ \AA}$, $\text{Py1}(\text{N}(3)\text{C}(11)\text{-C}(15)) \cdots \text{Py1}^{\text{iii}}(\text{N}3, \text{C}1\text{-C}15)$; (iii): $1-x, -y, 1-z$] (rysunek 48b).

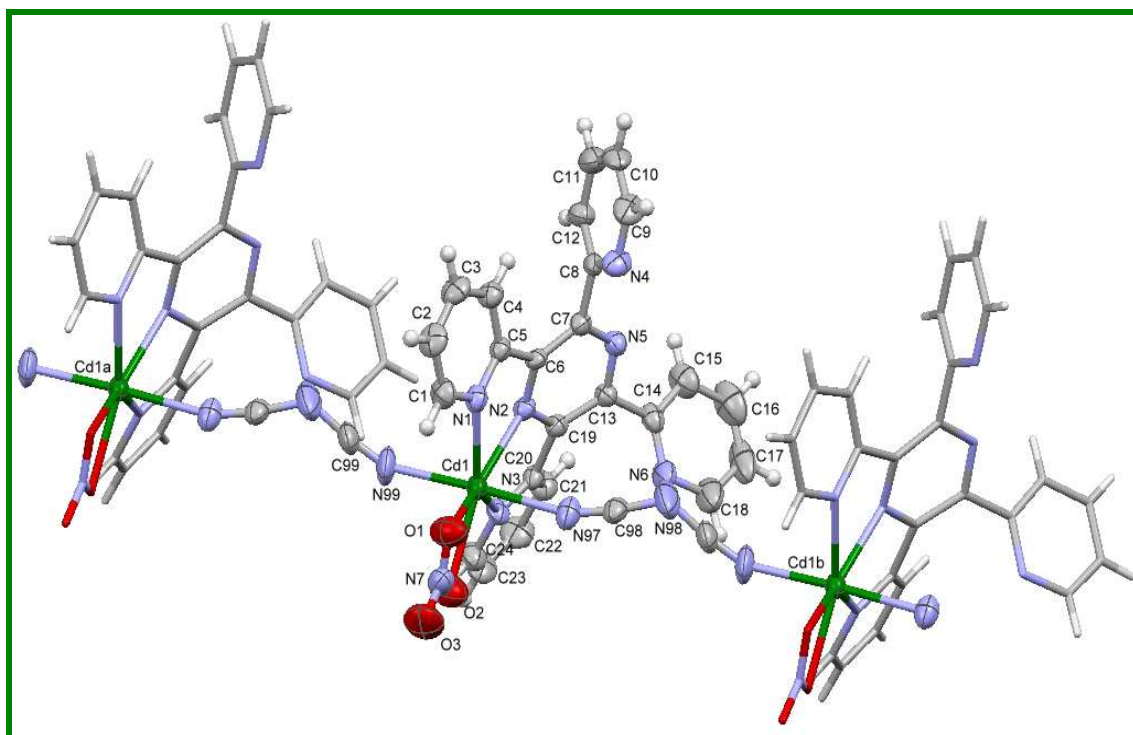




Rysunek 48. Dwuwymiarowa sieć supramolekularna związku $[\text{Cd}(\mu\text{-1,5-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ utworzona poprzez wiązania wodorowe (a) i oddziaływania π - π stakingowe między pierścieniami pirydynowymi liganda *terpy* w sąsiadujących łańcuchach

W obecności jonów $\text{N}(\text{CN})_2^-$, 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna, podobnie jak i 2,2';6',2''-terpirydyna, koordynuje do jonów Cd^{2+} w sposób tridentny. W rezultacie przeprowadzonych syntez z wykorzystaniem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, tppz i $\text{N}(\text{CN})_2^-$ otrzymano jeden polimer koordynacyjny o wzorze $[\text{Cd}(\mu\text{-1,5-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ oraz jednordzeniowy związek koordynacyjny $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$. W obydwu wymienionych związkach centra metaliczne są siedmiokoordynacyjne i wykazują geometrię zniekształconej bipiramidy pentagonalnej. Potwierdzają to wartości parametrów odkształcenia od idealnych geometrii siedmiokoordynacyjnych obliczone za pomocą programu SHAPE i wynoszące odpowiednio 6,881(MOC), 5,255(MTP), 1,451(BPY) dla $[\text{Cd}(\mu\text{-1,5-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, oraz 7,084(MOC), 5,207(MTP) oraz 1,474(BPY) dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$.

Związek $[\text{Cd}(\mu\text{-1,5-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ posiada strukturę analogiczną do opisywanego uprzednio $[\text{Cd}(\mu\text{-1,5-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$. Polimeryczne łańcuchy, równoległe do osi krystalograficznej [010], wykazują topologię typu *zyg-zag* (rysunek 49).



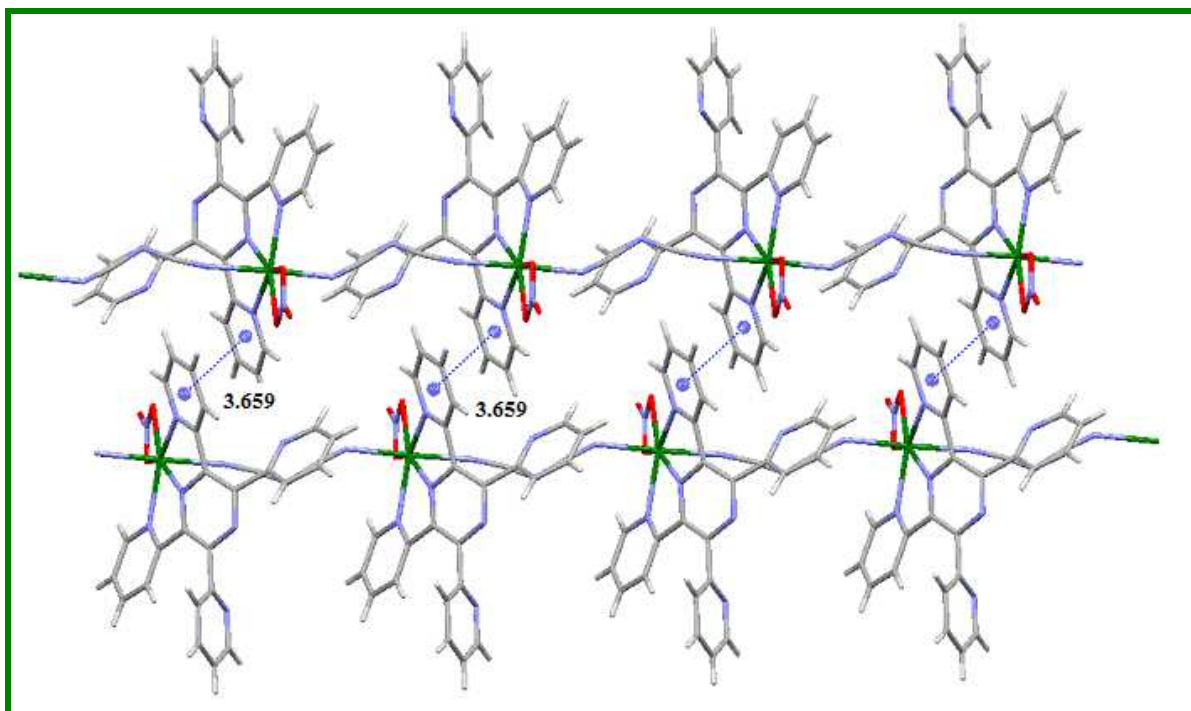
Rysunek 49. Fragment polimerycznego łańcucha związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ wraz z zaznaczoną jednostką asymetryczną.

W łańcuchu $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, siedmiokoordynacyjne centra metaliczne połączone są pojedynczymi mostkami dicyjanoamidowymi. Sferę koordynacji jonów kadmu(II) dopełniają tridentny ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna i skoordynowana bidentnie grupa azotanowa (kryteria Kleywegt'a [270], tabela 1 dołączonej publikacji **P2**). Kąty pomiędzy atomami tworzącymi płaszczyznę ekwatorialną, wynoszące odpowiednio $\text{O}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(2) = 52,32(16)^\circ$, $\text{N}_{\text{tppz}}\text{-Cd}\text{-N}_{\text{tppz}} = 67,67(14)^\circ$ i $68,69(14)^\circ$ oraz $\text{O}_{(\text{NO}_3)}\text{-Cd}\text{-N}_{(\text{tppz})} = 83,96(16)^\circ$ i $83,73(16)^\circ$, potwierdzają, że główną przyczyną odchyłeń rzeczywistej geometrii wielościanu koordynacyjnego od geometrii idealnej bipiramidy pentagonalnej jest tridentna koordynacja liganda *tppz* i bidentna koordynacja jonu NO_3^- .

Parametry strukturalne mostka $\mu_{-1,5}\text{-dca}$ w $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ różnią się jednak nieznacznie od wartości wyznaczonych dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ i $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$. W rezultacie wprowadzenia do sfery koordynacji *tppz*, liganda charakteryzującego się w porównaniu z 2,2';6',2"-terpirydyną większą zawadą steryczną, obserwuje się zwiększenie odległości $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ (8,930 Å) i wydłużenie wiązań $\text{Cd}\text{-N}_{(\text{dca})}$ (2,307(6) Å i 2,351(6) Å). Obserwuje się również wydłużenie wiązania $\text{Cd}\text{-N}_{\text{pyz}}$ (2,391(4) Å) w porównaniu z $\text{Cd}\text{-N}_{\text{py}}$ (2,377(4) Å oraz 2,325(4) Å). W przeciwieństwie do 2,2';6',2"-terpirydyny wykazującej niewielkie odchylenia od planarności, ligand *tppz* nie jest płaski. Kąty dwuścienne pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydynowych związanych

jonem metalu a płaszczyzną pierścienia pirazynowego wynoszą $26,06(25)^\circ$ i $28,67(24)^\circ$, a średnie płaszczyzny pierścieni pirydynowych nie ulegających koordynacji są nachylone do płaszczyzny pierścienia pirazynowego pod kątami $76,64(14)^\circ$ i $43,61(25)^\circ$.

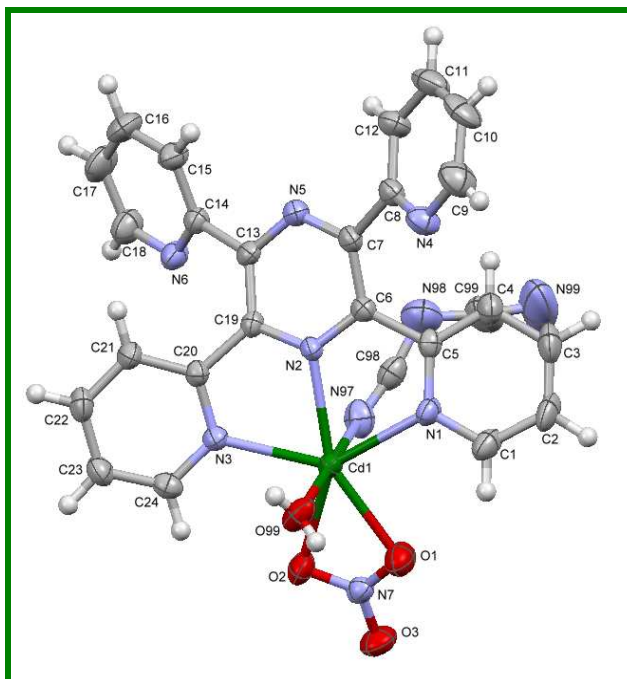
W sieci krystalicznej sąsiadujące ze sobą łańcuchy $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ oddziałują ze sobą poprzez słabe oddziaływania π - π stakingowe pomiędzy pierścieniami pirydynowymi liganda organicznego $[3,659(4) \text{ \AA}, \text{Py}3(\text{N}(3)\text{C}(20)\text{-C}(24))\cdots\text{Py}3^i(\text{N}(3)\text{C}(20)\text{-C}(24))]$, (i): 1-x, 1-y, 1-z] (rysunek 50).



Rysunek 50. Oddziaływania π - π stakingowe pomiędzy pierścieniami pirydynowymi liganda organicznego w sąsiadujących ze sobą łańcuchach $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że otrzymane przeze mnie $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ są pierwszymi przykładami polimerów koordynacyjnych kadmu(II) zawierającymi mostek $\mu_{-1,5}\text{-dca}$ i tridentny N-donorowymi ligand towarzyszący (rozdział 2.3.2).

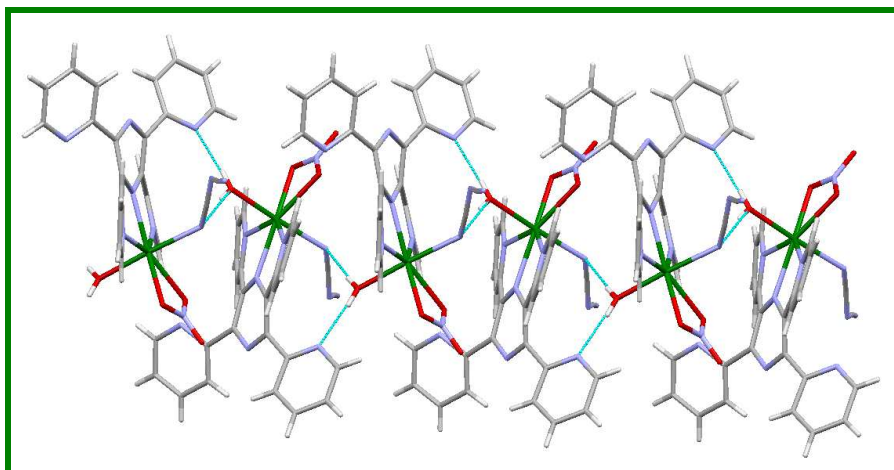
W jednordzeniowym związku koordynacyjnym $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ (rysunek 51) płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają, podobnie jak w $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ i $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, trzy atomy azotu liganda N-donorowego oraz dwa atomy tlenu bidentnie skoordynowanej grupy azotanowej(V).



Rysunek 51. Struktura molekularna jednordzeniowego związku koordynacyjnego $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$.

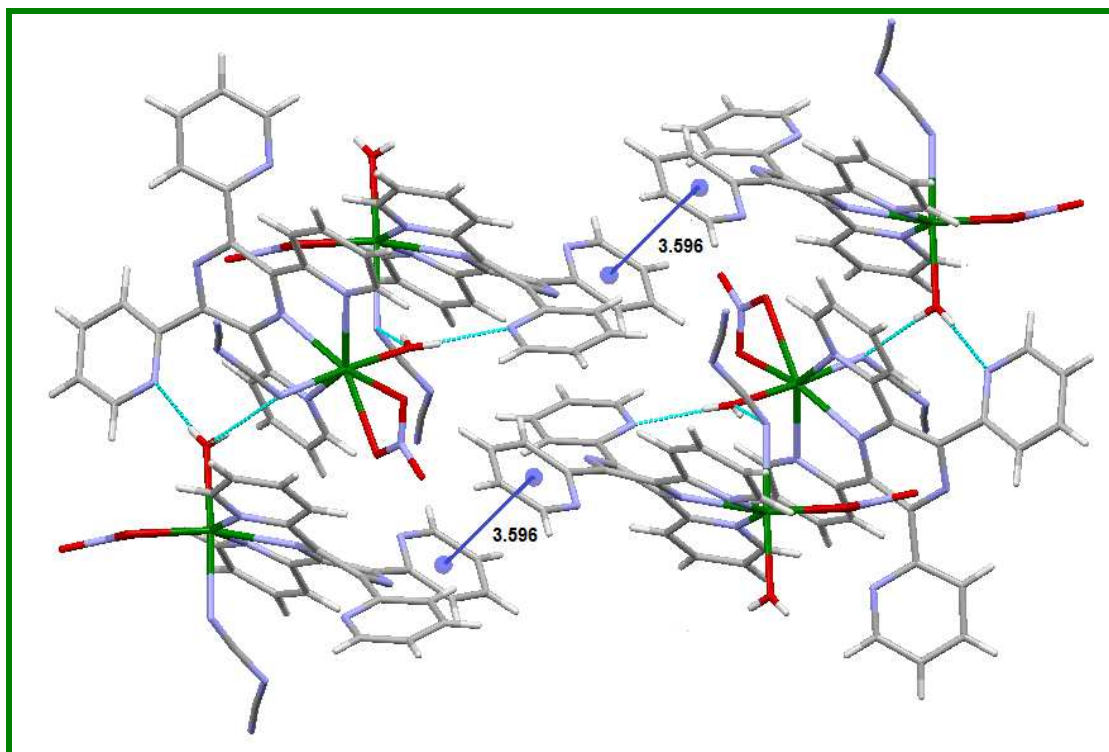
W pozycjach aksjalnych znajdują się atom azotu terminalnie skoordynowanego jonu dicycjanoamidowego oraz atom tlenu cząsteczki wody. Kąty w obrębie nieorganicznego liganda *dca* (kąt $\text{C}(98)\text{--N}(98)\text{--C}(99) = 122,1(4)^\circ$ oraz $\text{N--C--N} = 172,3(4)$ i $173,7(6)^\circ$) pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi dla analogicznych pseudohalogenowych związków kadmu(II) z ligandami N-donorowymi. Wiązanie $\text{Cd--N}_{\text{dca}}$ ($2,307(6)$ Å) w $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ jest nieznacznie dłuższe w porównaniu do wartości wyznaczonych dla $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, co może być spowodowane większą zawadą steryczną cząsteczki *tppz* w porównaniu z *terpy* lub faktem, że atom azotu liganda dicycjanoamidowego uczestniczy w tworzeniu wiązania wodorowego ze skoordynowaną cząsteczką wody.

W sieci krystalicznej cząsteczki $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ łączą się ze sobą poprzez dwa typy wiązań wodorowych $\text{O}(99)\text{--H}(99\text{A})\cdots\text{N}(3)^{\text{i}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 2,793(4)$ Å, $\text{D--H}\cdots\text{A} = 176(4)^\circ$; (i): $1-x, 2-y, -z$] i $\text{O}(99)\text{--H}(99\text{B})\cdots\text{N}(97)^{\text{ii}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 3,007(4)$ Å, $\text{D--H}\cdots\text{A} = 164(6)^\circ$, (ii): $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$] w łańcuchy równoległe do osi krystalograficznej $[010]$ (rysunek 52).



Rysunek 52. Cząsteczki $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ łączące się ze sobą poprzez dwa typy wiązań wodorowych $\text{O}(99)\cdots\text{H}(99\text{A})\cdots\text{N}(3)$ i $\text{O}(99)\cdots\text{H}(99\text{B})\cdots\text{N}(97)^{\text{ii}}$ w łańcuchy równoległe do osi krystalograficznej $[010]$

Utworzone łańcuchy łączą się ze sobą poprzez oddziaływania π - π stakingowe $[3,588(3) \text{ \AA}]$, $\text{Py4}(\text{N}(4)\text{C}(8)-\text{C}(12))\cdots\text{Py4}^{\text{iii}}(\text{N}(4)\text{C}(8)-\text{C}(12))$, (iii): $1-x, -y, 2-z$ tworząc supramolekularną strukturę dwuwymiarową, z warstwami równoległymi do płaszczyzny krystalograficznej (101) (rysunek 53).

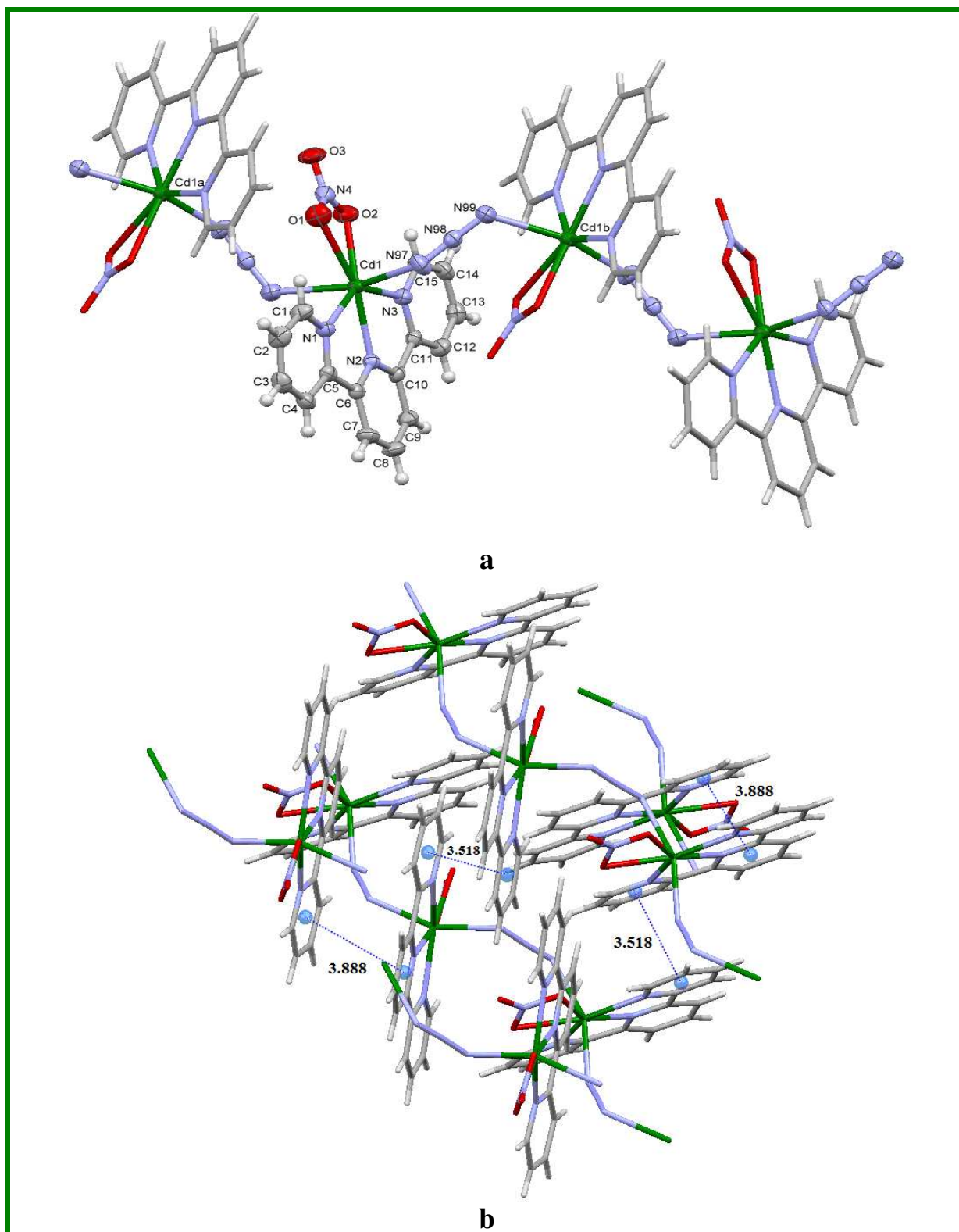


Rysunek 53. Oddziaływania π - π stakingowe pomiędzy łańcuchami biegnącymi równoległe do osi krystalograficznej (101) .

W rezultacie przeprowadzonych syntez z wykorzystaniem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, terpy i NaN_3 otrzymano następujące związki koordynacyjne $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$. W związkach $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-$

dca)(NO₃)(terpy)]_n i [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)] jony metalu są siedmiokoordynacyjne, a wielościany koordynacyjne wykazują geometrię zniekształconej bipiramidy pentagonalnej (wartości S_Q(P) wyznaczone przy zastosowaniu programu SHAPE wynoszą 6,059(MOC), 5,186(MTP) i 2,291(BPY) dla [Cd(μ_{-1,3}-N₃)(NO₃)(terpy)]_n oraz 7,617(MOC), 6,273(MTP), 1,431(BPY) dla [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)]). W przypadku obydwu związków płaszczyznę ekwatorialną wielościanu koordynacyjnego definiują trzy atomy azotu liganda organicznego oraz dwa atomy tlenu grupy azotanowej(V), skoordynowanej bidentnie. Kąty między atomami w płaszczyźnie ekwatorialnej wykazują odchylenia od idealnej geometrii bipiramidy pentagonalnej i wynoszą odpowiednio: O(1)–Cd(1)–O(2) = 50,63(7)°, N(2)–Cd(1)–N(1) = 69,34(8)° i N(2)–Cd(1)–N(3) = 68,83(8)°, O(1)–Cd(1)–N(1) = 88,67(8), N(3)–Cd(1)–O(1) = 83,50(8) ° dla [Cd(μ_{-1,3}-N₃)(NO₃)(terpy)]_n, oraz O(2)–Cd(1)–O(1) = 51,16(8)°, N(2)–Cd(1)–N(1) = 69,69(8)°, N(2)–Cd(1)–N(3) = 69,42(8)°, O(2)–Cd(1)–N(1) = 86,25(8)°, N(3)–Cd(1)–O(1) = 83,18(7)° dla [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)]. Jednoczesna koordynacja jonu NO₃⁻ i trójkleszczowego liganda N-donorowego do jonu Cd²⁺ wydaje się sprzyjać powstawaniu związków koordynacyjnych, w których jon centralny ma liczbę koordynacji równą 7, a wielościan koordynacyjny wokół atomu centralnego wykazuje geometrię zaburzonej bipiramidy.

Analiza upakowania (Mercury wersja 3.3) wykazała, że związek [Cd(μ_{-1,3}-N₃)(NO₃)(terpy)]_n jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym o topologii łańcucha typu *zyg-zag* (rysunek 54a). Pomiędzy pierścieniami pirydynowymi sąsiednich łańcuchów polimerycznych występują oddziaływania π-π stakingowe [3,887(2) Å, Py1(N(1)C(1)-C(5))...Py2ⁱ(N(2)C(6)-C(10), (i): 2-x,1-y,-z oraz 3,517(2) Å, Py1(N(1)C(1)-C(5))...Py3ⁱⁱ(N(3)C(11)-C(15), (ii): 1+x, y, z] (rysunek 54b).



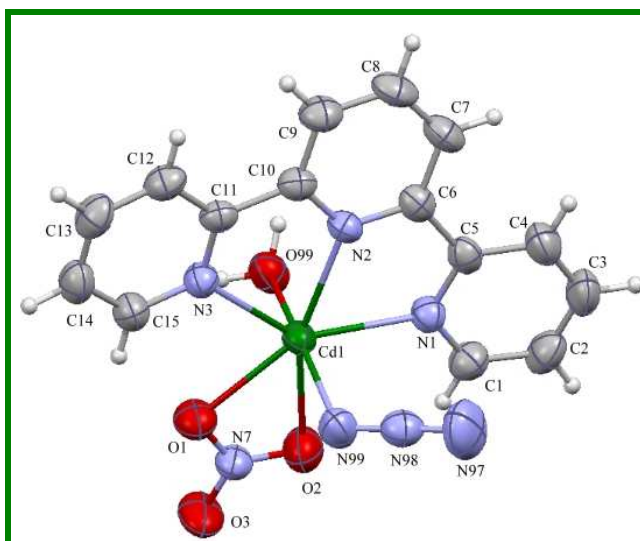
Rysunek 54. Fragment polimerycznego łańcucha związku $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ wraz z numeracją atomów w części niezależnej (a); oddziaływania π - π stakingowe pomiędzy pierścieniami pirydynowymi sąsiednich łańcuchów polimerycznych związku $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (b).

W równoległych do osi krystalograficznej [010] łańcuchach jony metalu łączą się ze sobą za pomocą pojedynczych mostków azydowych *end-to-end*, a odległość pomiędzy sąsiednimi atomami kadmu 6,010 Å. Parametry strukturalne jednostki $\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3)\text{Cd}$

(Cd(1)–N(97) = 2,319(3) Å, Cd(1)–N(99)ⁱ = 2,439(3) Å, N(98)–N(97)–Cd(1) = 133,3(2)°, N(98)–N(99)–Cd(1)ⁱ = 122,0(2)°, (i) = -x+3/2, y+1/2, -z+1/2) pozostają w dobrej zgodności z danymi literaturowymi dla związku [Cd(bimb)(μ_{-1,1}N₃)₂]_n [123].

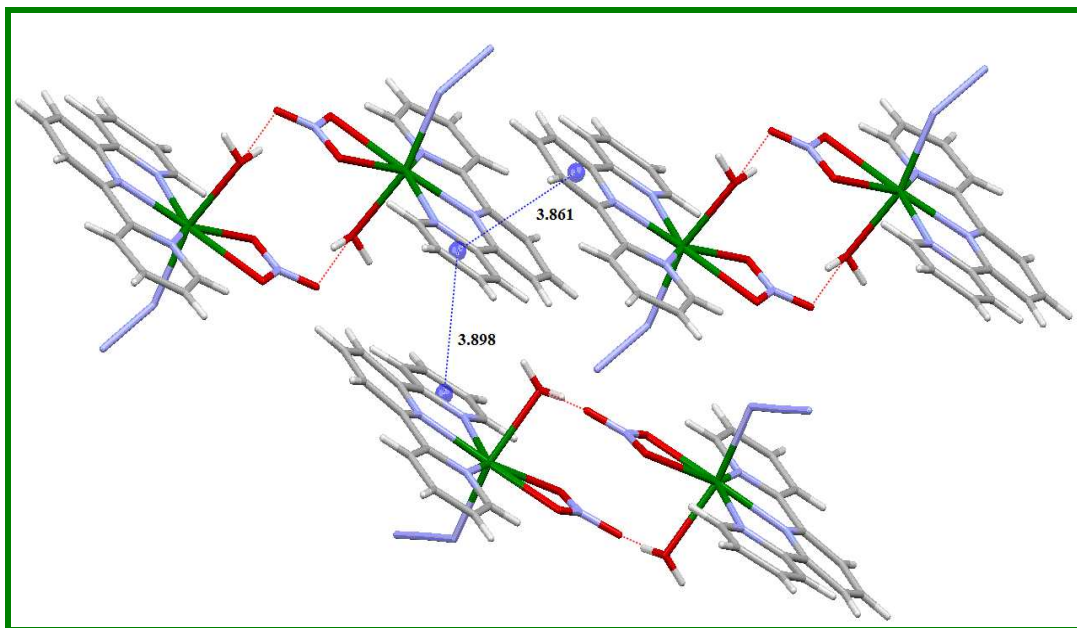
Warto nadmienić, że w związkach koordynacyjnych kadmu(II) jony azydkowe wykazują większą tendencję do tworzenia mostków typu *end-to-on* (μ_{-1,1}–N₃) niż *end-to-end* (μ_{-1,3}–N₃), co potwierdzają dane zawarte w tabeli 7 w rozdziale 2.3.1 Do tej pory w bazie krystalograficznej CSD znaleziono tylko jeden polimer koordynacyjny kadmu(II) z pojedynczym mostkiem *end-to-end* i N-donorowymi ligandami towarzyszącymi. Jest to związek o wzorze {[Cd(pp)₂(μ_{-1,3}–N₃)](ClO₄)}_n [99], gdzie *pp* to 3-(2-pirydylo)pirazol-1-ylmetylobenzen, który koordynuje do jonu metalu w sposób bidentny.

Struktura molekularna związku [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)] została przedstawiona na rysunku 55. Jedna z pozycji apikalnych siedmiokoordynacyjnego atomu kadmu(II) zajęta jest przez atom azotu nieorganicznego liganda azydkowego, podczas gdy drugą z pozycji zajmuje atom tlenu cząsteczki wody.



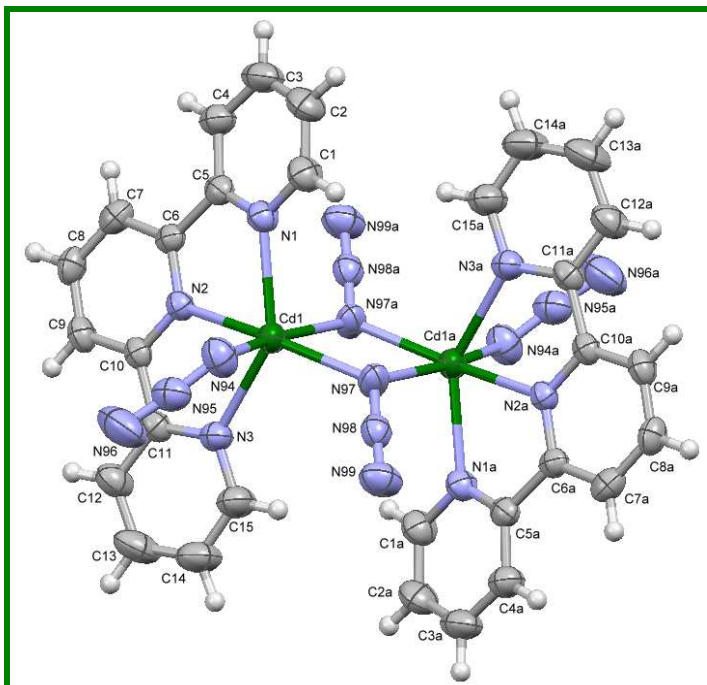
Rysunek 55. Struktura molekularna związku [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)].

Długości wiązań Cd–N_{N₃} = 2,368(2) Å, Cd–N_{py} = (2,359(2) Å; 2,332(2) Å; 2,368(2) Å), oraz Cd–O_{H₂O} = 2,369(2) Å dla [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)] odpowiadają wyżej dyskutowanym wartościom oraz pozostają w dobrej zgodności z danymi literaturowymi dla analogicznych struktur. Poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe O(99)–H(99A)•••O(3)ⁱ, [D•••A = 2,788(3) Å oraz D–H•••A = 156,60°; (i): -x, 1-y, 1-z] cząsteczki [Cd(N₃)(NO₃)(terpy)(H₂O)] łączą się w dimery (rysunek 56), a dalej poprzez oddziaływania π–π stakingowe [3,898(2) Å dla Py1(N(1)C(1)–C(5))•••Py3ⁱⁱ(N(3)C(11)–C(15)), (ii): 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z oraz 3,861(2) Å dla Py2(N(2)C(6)–C(10))•••Py3ⁱⁱⁱ(N(3)C(11)–C(15)), (iii): -x, 1-y, -z] - w supramolekularną sieć dwuwymiarową (rysunek 56).



Rysunek 55. Fragment supramolekularnej sieci dwuwymiarowej utworzonej poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe $O(99)–H(99A) \cdots O(3)^i$ oraz oddziaływania π - π stakingowe pomiędzy cząsteczkami związku $[Cd(N_3)(NO_3)(terpy)(H_2O)]$.

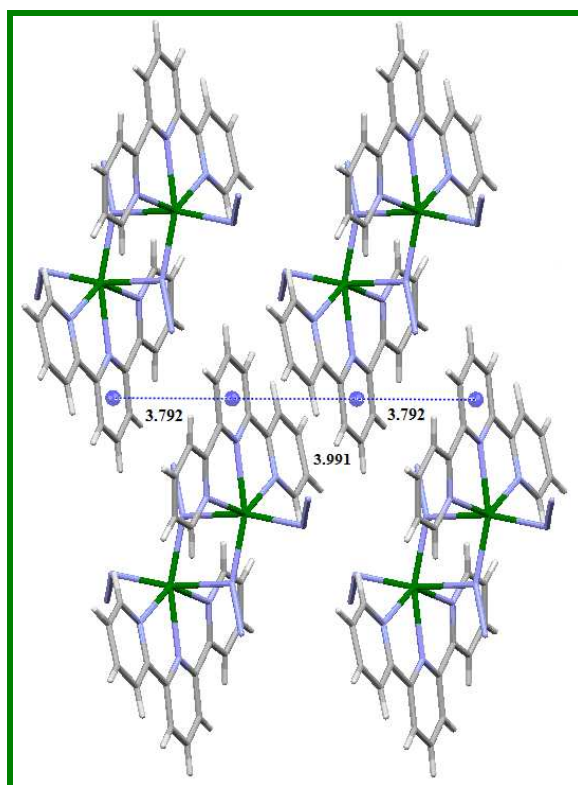
W dimerze $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2(terpy)_2]$ (rysunek 56) sześciokoordynacyjne jony kadmu(II) łączą się ze sobą za pomocą podwójnego mostka $\mu_{-1,1}-N_3$, a sferę koordynacji każdego z jonów dopełniają trzy atomy azotu cząsteczki 2,2';6',2"-terpirydyny oraz atom azotu terminalnego liganda azydkowego.



Rysunek 56. Struktura molekularna dimeru $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2(terpy)_2]$.

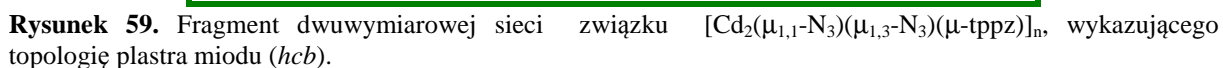
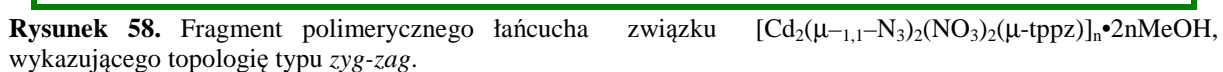
Parametry strukturalne ugrupowania $Cd(\mu_{-1,1}-N_3)_2Cd$ ($Cd-N_{N_3}$: 2,274(3) Å oraz 2,436(3) Å, $N(97)-N(98)-N(99) = 177,8(4)^\circ$, $N(97)^i-N(98)^i-N(99)^i = 175,9(4)^\circ$, $Cd(1)-$

$N(97)-Cd(1)^i = 105,2(1)^\circ$, $(i) = -x + 1, -y + 1, -z + 2$; $Cd \cdots Cd = 3,742 \text{ \AA}$) dobrze korelują z wartościami literaturowymi dla dwurdzeniowych związków koordynacyjnych kadmu(II) z ligandami N-donorowymi i podwójnymi mostkami $\mu_{-1,1}-N_3$, zestawionymi w tabeli 5 w rozdziale 2.3.1. Dobrą korelację z danymi literaturowymi obserwuje się także dla długości wiązań $Cd-N_{\text{terpy}}$ ($2,366(3) \text{ \AA}$, $2,330(3) \text{ \AA}$, $2,398(3) \text{ \AA}$) w $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2(\text{terpy})_2]$. Poprzez oddziaływania $\pi-\pi$ stakingowe pomiędzy pierścieniami liganda 2,2';6',2"-terpirydyny [$3,792(2) \text{ \AA}$, $Py_2(N(1)C(6)-C(10)) \cdots Py_2^i(N(2)C(6)-C(10))$, (i): $-x, -y, 2-z$ oraz $3,991(2) \text{ \AA}$ dla $Py_2(N(2)C(6)-C(10)) \cdots Py_2^{ii}(N(2)C(6)-C(10))$, (ii): $1-x, -y, 2-z$] cząsteczki dimerów łączą się ze sobą w łańcuchy (rysunek 57).

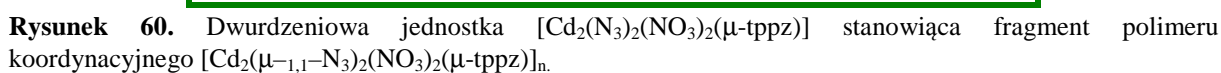


Rysunek 57. Oddziaływania $\pi-\pi$ stakingowe pomiędzy pierścieniami liganda 2,2';6',2"-terpirydyny w sąsiadujących cząsteczkach dimeru $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2(\text{terpy})_2]$.

W tej serii badań zostały otrzymane także dwa związki koordynacyjne zawierające w sferze koordynacji ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynę i jon azydkowy, $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ i $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)(\mu_{-1,3}-N_3)(\mu\text{-tppz})]_n$. Analiza upakowania (Mercury wersja 3.3) wykazała, że pierwszy z nich jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym o topologii łańcucha typu *zyg-zag* (rysunek 58), a drugi to polimer koordynacyjny 2D o topologii plastra miodu (*hcb*, symbol Schläfiego $\{6^6\}$) (rysunek 59).



123

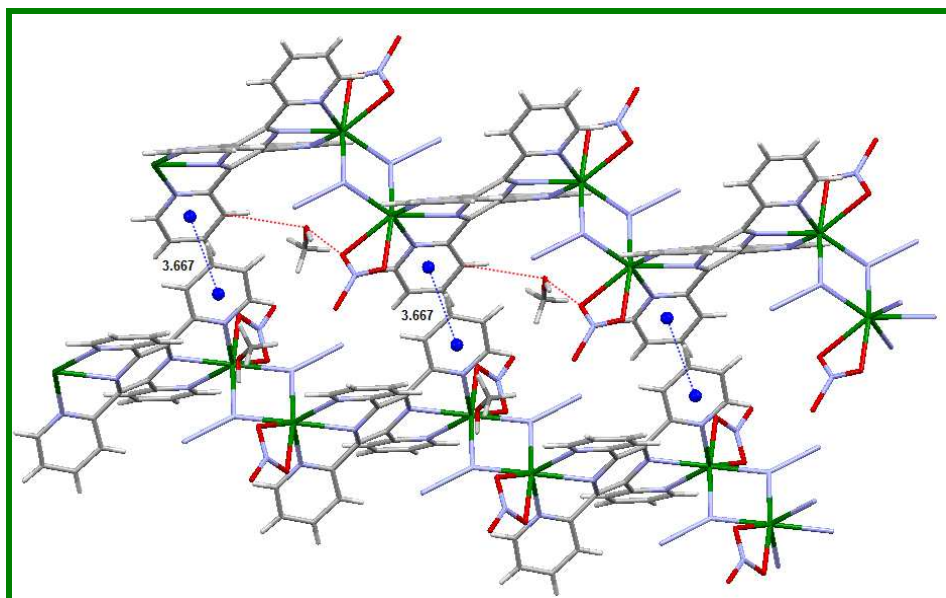


Pierścienie pirydynowe liganda *tppz* koordynujące do jonów metalu w łańcuchu są naprzemiennie skierowane w dół i górę w stosunku do płaszczyzny pierścienia pirazynowego, dzięki czemu wszystkie atomy donorowe *tppz* są ‘dostępne’ dla jonów metali. Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydynowych związanych z danym jonem metalu wynosi 44,66°, a do płaszczyzny pierścienia pirazynowego pierścienie pirydylowe są nachylone pod kątami 34,84° i 33,27°. Ze względu na mostkową koordynację liganda *tppz* długości wiązań Cd–N_{tppz} (2,401(3) Å, 2,519(3) Å oraz 2,476(3) Å) są wydłużone w porównaniu z wartościami podanymi dla wcześniej dyskutowanych [Cd(μ_{-1,5}-dca)(NO₃)(*tppz*)]_n i [Cd(dca)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)].

Dwurdzeniowe jednostki $[\text{Cd}_2(\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]$ (rysunek 60) są połączone za pomocą podwójnych mostków azydkowych $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Podwójne mostki $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$, tworzą pomiędzy atomami metalu płaski 4-członowy pierścień Cd_2N_2 , którego parametry strukturalne ($\text{Cd-N}_{\text{N}_3} = 2,442(3) \text{ \AA}$ i $2,283(3) \text{ \AA}$, $\text{Cd-N-Cd } 105,31(11)^\circ$, odległość $\text{Cd}\cdots\text{Cd} (\mu_{-1,1}\text{-N}_3) = 3,758 \text{ \AA}$) dobrze korelują z danymi literaturowymi zestawionymi w tabeli 5 w rozdziale 2.3.1.

Centra metaliczne w $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ są siedmiokoordynacyjne, a wielościan koordynacyjny wokół każdego z jonów metalu, definiowany przez 5 atomów azotu (trzy pochodzące od liganda organicznego oraz dwa mostkowych ligandów azydkowych) i dwa atomy tlenu bidentnie skoordynowanej grupy azotanowej (tabela 1 dołączonej publikacji P2) wykazuje geometrię zaburzonej bipiramidy pentagonalnej.

Analiza upakowania potwierdziła występowanie w sieci krystalicznej oddziaływań π - π stakingowych pomiędzy pierścieniami pirydynowymi liganda organicznego [3,6672 Å, Py3(N(3),C(8)-C(12)) \cdots Py1ⁱ(N(1), C(1)-C(5)) (i) 1-x,-1/2+y,1/2-z] oraz wiązań wodorowych pomiędzy nieskoordynowaną cząsteczką metanolu a atomami tlenu jonu NO₃⁻ [O(99)—H(99) \cdots O2]ⁱⁱ [D \cdots A = 2,736(5)Å oraz D—H \cdots A = 151,60 ° ; (ii): -x,1-y,-z] (rysunek 61).



Rysunek 61. Oddziaływania π - π stakingowe pomiędzy pierścieniami pirydynowymi liganda organicznego oraz wiązania wodorowe pomiędzy nieskoordynowaną cząsteczką metanolu a atomami tlenu jonu NO₃⁻ w sieci krystalicznej związku [Cd₂(μ -_{1,1}-N₃)₂(NO₃)₂(μ -tppz)]_n.

W strukturze związku [Cd₂(μ -_{1,1}-N₃)(μ -_{1,3}-N₃)(μ -tppz)]_n będącego polimerem koordynacyjnym 2D o topologii plastra miodu (*hcb*, symbol Schläfiego {6⁶}) (rysunek 59), występują trzy typy mostków. Łańcuchy, w których jony kadmu połączone są ze sobą naprzemiennie za pomocą podwójnych mostków typu μ -_{1,3}-N₃ i podwójnych mostków μ -_{1,1}-N₃ łączą się poprzez ligand organiczny (*tppz*) w warstwy, równoległe do płaszczyzny krystalograficznej *ab*. Powstałe ośmiocłonowe pierścienie Cd(1)(μ -_{1,3}-N₃)₂Cd(1') wykazują konformację krzesła. Obserwuje się wyraźne różnice w długościach wiązań Cd-N_{N3} (2,576(3) Å i 2,246(3) Å), a kąt N(95)-N(96)-Cd(1) jest równy 130,6(3)°. Czterocłonowe pierścienie w mostku Cd(1)(μ -_{1,1}-N₃)₂Cd(1') są płaskie, a długości wiązań i kąty w ugrupowaniu Cd(1)(μ -_{1,1}-N₃)₂Cd(1') wynoszą: Cd(1)-N(99) = 2,279(3) Å, Cd(1)-N(99)ⁱ = 2,454(3) Å, Cd(1)N(99)-Cd(1)ⁱ = 103,61(11)°. Odległości pomiędzy jonami kadmu(II) połączonymi podwójnymi mostkami μ -_{1,3}-N₃ i podwójnymi mostkami μ -_{1,1}-N₃ wynoszą odpowiednio 5,767 Å i 3,721 Å. Wszystkie podane wartości kątów i długości wiązań dobrze korelują z danymi literaturowymi, podanymi dla analogicznych połączeń (Tabela 5 i 8 w rozdziale 2.3.1). Odległość między centrami metalicznymi połączonymi za pomocą liganda *tppz*,

koordynującego do każdego z sąsiadujących atomów kadmu w sposób trójkleszczowy, wynosi 7,527 Å.

Podobnie jak w przypadku jednowymiarowego polimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$, pierścienie pirydynowe liganda *tppz* koordynujące do sąsiednich jonów metalu są odpowiednio skierowane w dół i górę w stosunku do płaszczyzny pierścienia pirazynowego. Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydynowych związanych z danym jonem metalu wynosi 51,35°, a do płaszczyzny pierścienia pirazynowego pierścienie pirydylowe są nachylone pod kątami 30,78° i 33,62°.

Szegółowe dane krystalograficzne a także dane dotyczące wszystkich długości wiązań oraz miar kątów dla związków dyskutowanych w niniejszym rozdziale znajdują się w tabelach publikacji dołączonej na końcu rozdziału (**P2**).

Podsumowując wyniki badań strukturalnych na tym etapie zauważa się, że o finalnej strukturze (symetrii, wymiarowości i topologii) decyduje zarówno wybór łącznika (liganda mostkowego), liganda towarzyszącego, jak i warunki reakcji. Jednoczesna koordynacja trójkleszczowego liganda N-donorowego i jonu NO_3^- sprzyja tworzeniu związków koordynacyjnych kadmu(II), w których jon metalu przyjmuje liczbę koordynacji 7, której odpowiada wielościan koordynacyjny o geometrii zaburzonej bipiramidy pentagonalnej. Atomy donorowe trójkleszczowego liganda N-donorowego i jonu NO_3^- wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną, a pozycje apikalne mogą być zajęte przez donorowe atomy jonów pseudohalogenowych, co sprzyja tworzeniu się polimerów koordynacyjnych 1D o topologii łańcucha prostego lub *zyg-zag*. Z kolei, jednoczesna koordynacja do jonu Cd^{2+} trójkleszczowego liganda N-donorowego, jonu NO_3^- i cząsteczki wody uniemożliwia powstawanie polimerów koordynacyjnych. W tym przypadku powstają jednordzeniowe związki koordynacyjne, które jednak ze względu na obecność wody w sferze koordynacji tworzą interesujące struktury supramolekularne. Różnice w strukturach związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ przypisać można najprawdopodobniej długości mostków tworzonych przez jony $\text{N}(\text{CN})_2^-$ i N_3^- . ‘Dłuższy’ jon dca^- wydaje się sprzyjać tworzeniu jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych, w których jony metalu łączą się jedynie pojedynczym mostkiem $\mu_{-1,5}\text{-dca}^-$. W przypadku natomiast zastosowania jonów N_3^- otrzymuje się polimer koordynacyjny 1D, w którym jony metalu łączą się ze sobą naprzemiennie za pomocą podwójnych mostków azydkowych $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i liganda *tppz*. Porównanie struktur $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ uwidacznia natomiast kluczową rolę ligandów towarzyszących w projektowaniu polimerów koordynacyjnych.

Widma IR wszystkich związków koordynacyjnych kadmu(II) diskutowanych w tym rozdziale zawierają pasma absorpcyjne w zakresie $1660\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$ liganda organicznego 2,2';6',2"-terpirydyny lub 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny. W widmach IR związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$, $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ obserwuje się pasma w zakresie $3470\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających $\nu(\text{O-H})$ cząsteczki wody lub metanolu. Obecność jonów azydkowych w sferze koordynacji związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ potwierdzają intensywne pasma absorpcyjne odpowiadające asymetrycznym drganiom rozciągającym liganda azydkowego ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$), występujące przy liczbach falowych:

- 2035 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$,
- 2043 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$,
- 2035 cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$
- 2042 cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$
- $2066, 2038\text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$

Analiza położenia pasm ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$) w odniesieniu do sposobu koordynacji jonów N_3^- potwierdzonego metodą rentgenowskiej analizy pozwala stwierdzić, że w tej grupie związków nie są spełnione kryteria Cortesa [264], zgodnie z którymi częstość drgań $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ zmienia się zgodnie z następującym szeregiem: jon terminalny $\text{N}_3^- <$ jon azydkowy $\mu_{-1,1}\text{-N}_3 <$ jon azydkowy $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Dla związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ nie obserwuje się także dwóch pasm $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ odpowiadających odpowiednio terminalnej i mostkowej koordynacji jonów azydkowych.

Obecność jonów $\text{N}(\text{CN})_2^-$ w strukturze związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ potwierdzają pasma absorpcyjne pochodzące od drgań $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ i $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C-N}_{\text{dca}})$ (tabela 19).

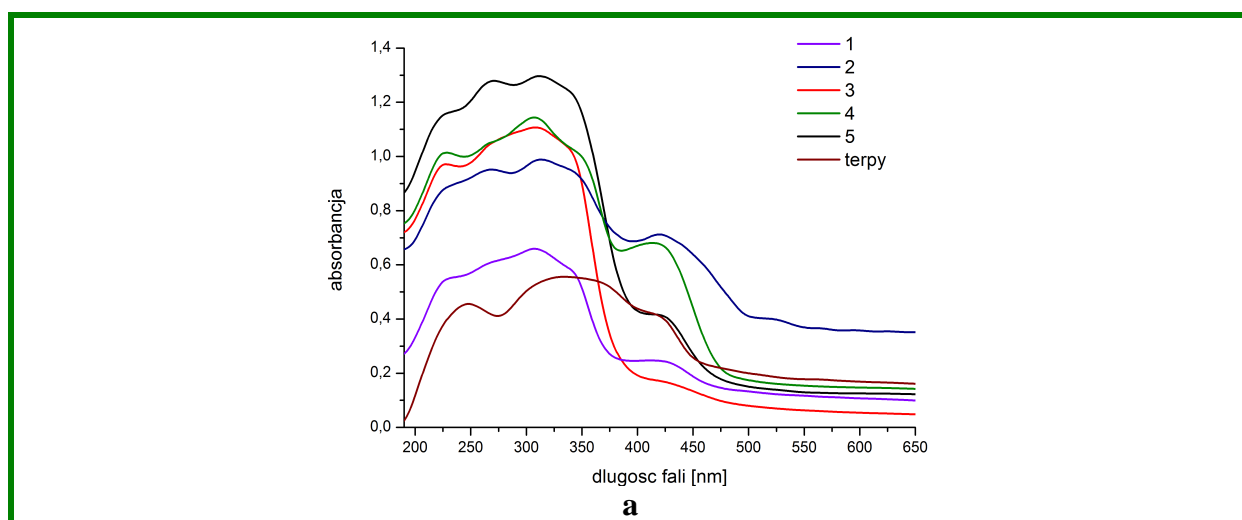
Tabela 19. Położenie pasm drgań $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ i $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C-N}_{\text{dca}})$ dla związków koordynacyjnych kadmu(II) z ligandem dicyanoamidowym.

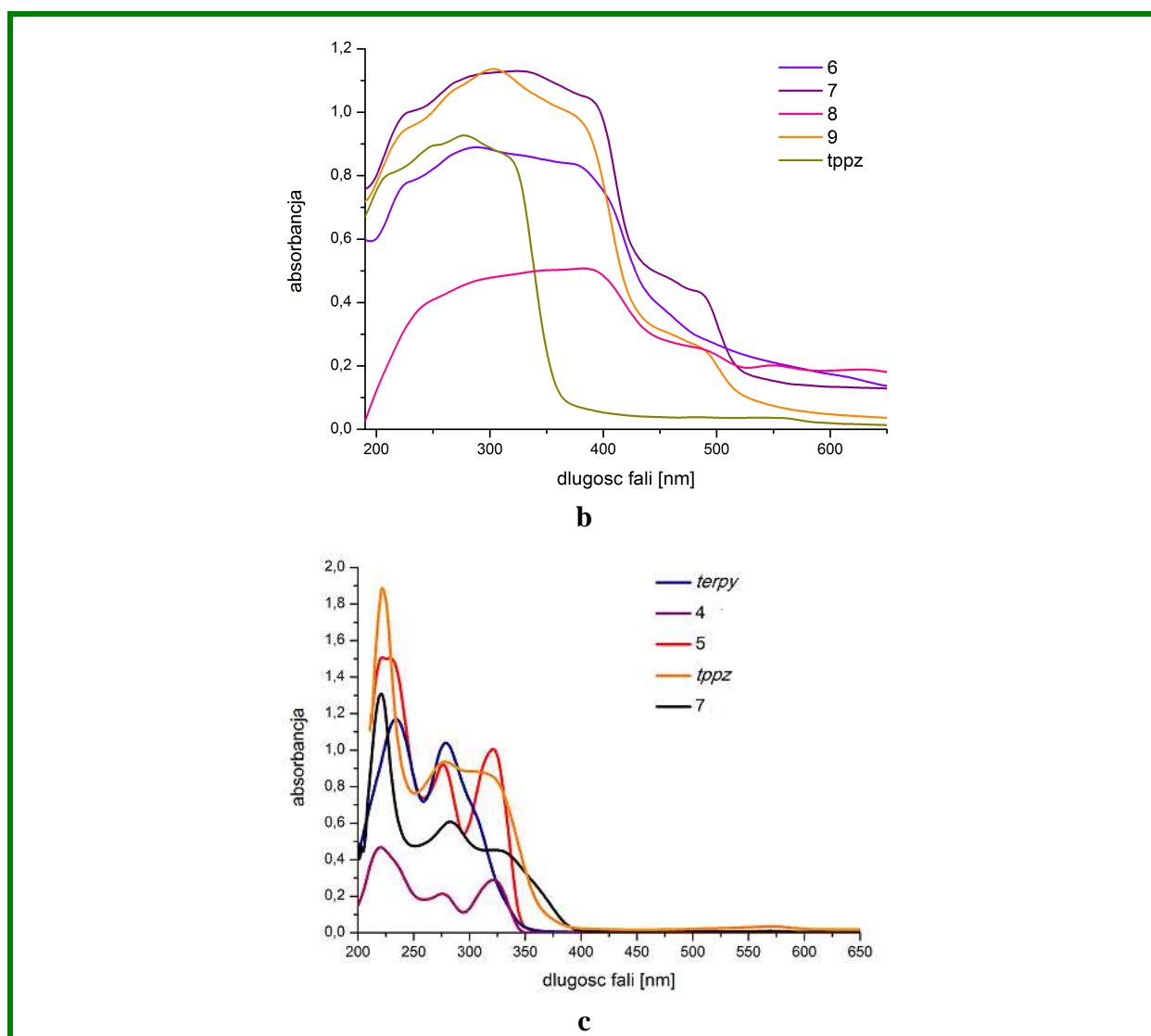
Związek	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C-N}_{\text{dca}})$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ [cm ⁻¹]
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$	2295	2261	2162
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$	2258	2215	2151
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$	2301	2229	2167
$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	2257	2200	2134

Analiza położenia pasm $\nu_{as}(C\equiv N)$, $\nu_s(C\equiv N)$ i $\nu_{as} + \nu_s(C-N_{dca})$ w odniesieniu do sposobu koordynacji jonów $N(CN)_2^-$ potwierdzonego metodą rentgenowskiej analizy pozwala stwierdzić, że w tej grupie związków zgodnie z regułami Köhlera [267] częstość drgań $\nu_{as}(C\equiv N)$ zmienia się zgodnie z następującym szeregiem $\mu\text{-dca} > \text{dca}_{\text{niekoordynowany}} > \text{dca}_{\text{terminalny}}$.

Dla wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II) z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną oraz 2,2';6',2''-terpirydyną zarejestrowane zostały widma elektronowe w ciele stałym (rysunek 61a, b). Widma elektronowe jedno i dwurdzeniowych związków $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2(terpy)_2]$ $[Cd(N_3)(NO_3)(terpy)(H_2O)]$ i $[Cd(dca)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$ zostały także wykonane w roztworze acetonitrylu (10^{-5} mol/dm³, rysunek 61c). Dla porównania, zarejestrowano również widma elektronowe wolnych ligandów (*terpy* i *tppz*), zarówno w ciele stałym, jak i roztworze acetonitrylu.

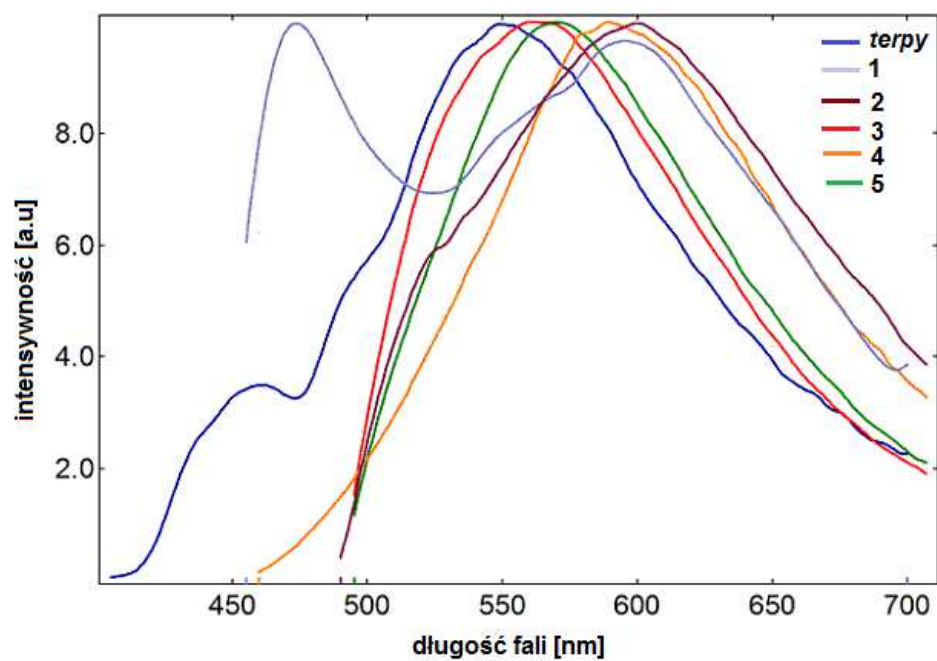
Zgodnie z oczekiwaniami w widmach elektronowych związków $[Cd(\mu_{-1,5}-dca)(NO_3)(terpy)]_n$, $[Cd(\mu_{-1,5}-dca)(terpy)(H_2O)]_n \cdot n(dca)$, $[Cd(\mu_{-1,3}-N_3)(NO_3)(terpy)]_n$, $[Cd(N_3)(NO_3)(terpy)(H_2O)]$, $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2(terpy)_2]$, $[Cd(\mu_{-1,5}-dca)(NO_3)(tppz)]_n$, $[Cd(dca)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$, $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2nMeOH$, $[Cd_2(\mu_{-1,1}-N_3)(\mu_{-1,3}-N_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ nie obserwuje się pasm odpowiadających przejściom d-d, a w zakresie 400-200 nm zauważa się duże podobieństwa pomiędzy widmami elektronowymi związku koordynacyjnego i wolnych ligandów organicznych, co wskazuje na dominujący udział przejść wewnątrz liganda organicznego ($\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$) w widmach elektronowych badanych związków koordynacyjnych.



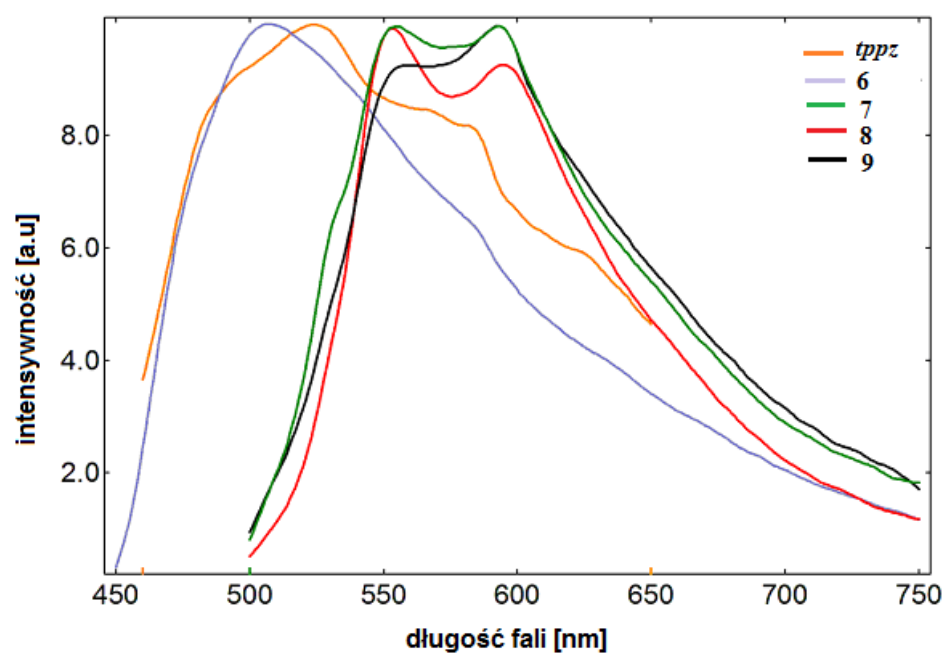


Rysunek 61. Widma elektronowe dla związków koordynacyjnych kadmu(II) z ligandami terpy i tppz, zarejestrowane w ciele stałym (a, b) oraz roztworze acetonitrylu (c), gdzie $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (**1**), $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ (**2**), $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (**3**), $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**), $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ (**5**), $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ (**6**), $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**7**), $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ (**8**) i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ (**9**).

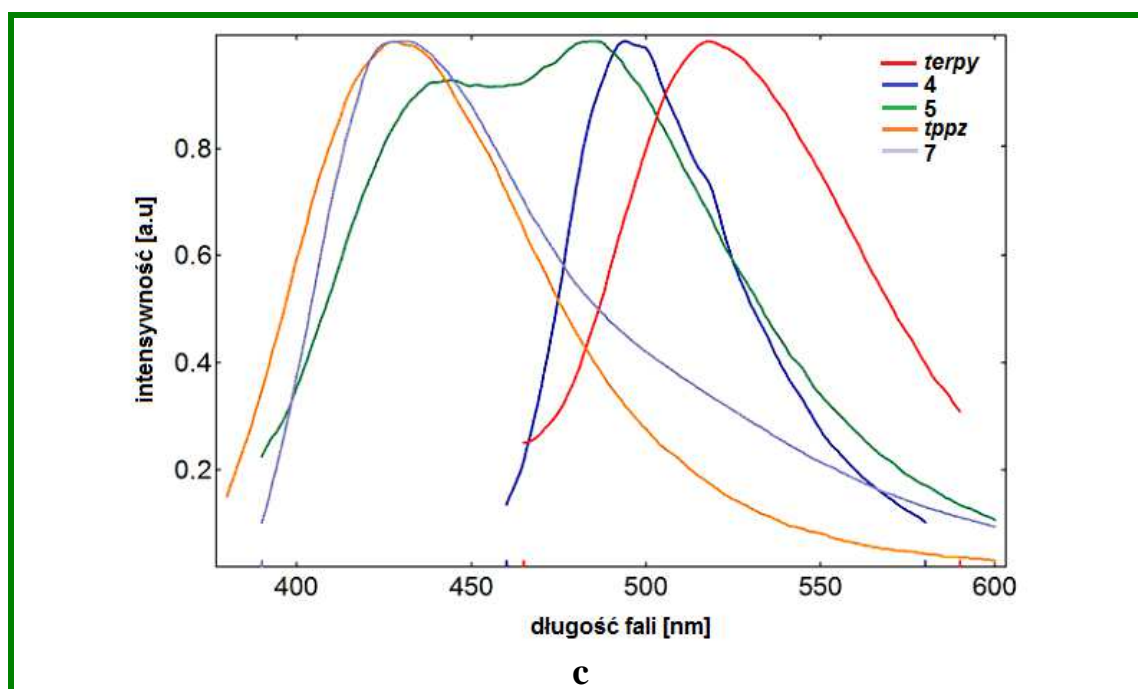
Dla wszystkich związków koordynacyjnych kadmu(II) diskutowanych w tym podrozdziale przeprowadzono także badania ich właściwości emisyjnych, określając zakresy wzbudzenia i emisji oraz czasy życia i wydajności kwantowe. Dla polimerów koordynacyjnych badania zostały wykonane w temperaturze pokojowej w ciele stałym, natomiast dla jedno i dwurdzeniowych związków $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ – zarówno w ciele stałym i roztworze. Dla porównania zbadane zostały także właściwości emisyjne wolnych ligandów 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny oraz 2,2';6',2''-terpirydyny, zarówno w ciele stałym, jak i roztworze acetonitrylu. Widma emisyjne związków koordynacyjnych i wolnych ligandów w ciele stałym i w roztworze acetonitrylu prezentują rysunki, kolejno 62a, b oraz c.



a



b



Rysunek 62. Widma emisyjne związków koordynacyjnych kadmu(II) i wolnych ligandów zarejestrowane w cieple stałym (a,b) i w roztworze acetonitrylu (c), gdzie $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (**1**), $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ (**2**), $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (**3**), $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**), $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ (**5**), $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ (**6**), $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**7**), $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ (**8**) i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ (**9**).

Szczegółowe dane dotyczące maksimów wzbudzenia i emisji, czasów życia oraz wydajności kwantowej emisji dla badanych związków zestawiono w tabelach 20 i 21.

Tabela 20. Szczegółowe dane dotyczące maksimów wzbudzenia i emisji, czasów życia oraz wydajności kwantowych emisji dla roztworów związków koordynacyjnych kadmu(II) z ligandami *tppz* i *terpy*.

Ligand/związek koordynacyjny	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%)	τ , ns, (weight)	χ^2
<i>terpy</i>	360	519	0,55	$\tau_1 = 2,55(94,45\%)$ $\tau_2 = 10,18(5,55\%)$	1,125
$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$	450	496	<0,1	$\tau_1 = 3,20(50,88\%)$ $\tau_2 = 6,14(49,12\%)$	1,382
$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$	346	444/484	<0,1	$\tau_1 = 0,71(52,32\%)$ $\tau_2 = 4,45(47,68\%)$	1,009
<i>tppz</i>	352	429	<0,1	$\tau_1 = 1,26(61,17\%)$ $\tau_2 = 2,59(38,83\%)$	0,948
$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	383	430	<0,1	$\tau_1 = 0,25(91,37\%)$ $\tau_2 = 2,86(8,63\%)$	0,918

Tabela 21. Szczegółowe dane dotyczące maksimów wzbudzenia i emisji, czasów życia oraz wydajności kwantowych emisji zbadanych w cieple stałym dla związków koordynacyjnych kadmu(II) z ligandami *tppz* i *terpy*.

Ligand/związek koordynacyjny	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%)	τ , ns, (%)	χ^2
<i>terpy</i>	360	461/551	10,89	$\tau_1 = 2,96(89,24\%)$ $\tau_2 = 7,23(10,76\%)$	1,191
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$	390	474/596	1,14	$\tau_1 = 0,56(66,31\%)$ $\tau_2 = 2,91(33,69\%)$	0,999
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$	365	600	1,17	$\tau_1 = 0,42(92,03\%)$ $\tau_2 = 3,64(7,97\%)$	0,918
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$	370	563	2,32	$\tau_1 = 0,27(60,05\%)$ $\tau_2 = 3,99(39,95\%)$	1,184

$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$	380	589	2,87	$\tau_1 = 0,84$ (6,31%) $\tau_2 = 4,92$ (72,46%) $\tau_3 = 19,57$ (21,23%)	1,117
$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$	423	570	3,24	$\tau_1 = 0,28$ (35,83%) $\tau_2 = 8,31$ (64,17%)	1,039
<i>tppz</i>	430	488/525/ 584/626	6,83	$\tau_1 = 0,04$ (48,46%) $\tau_2 = 0,91$ (24,58%) $\tau_3 = 5,24$ (26,77%)	1,051
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$	446	508	0,59	$\tau_1 = 0,03$ (20,97%) $\tau_2 = 1,48$ (40,31%) $\tau_3 = 4,14$ (38,72%)	1,051
$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	440	555/592	0,63	$\tau_1 = 0,58$ (23,20%) $\tau_2 = 3,71$ (76,80%)	1,161
$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$	477	554/591	4,90	$\tau_1 = 0,36$ (17,05%); $\tau_2 = 4,60$ (82,95%)	1,101
$[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$	444	561/592	<0,1	$\tau_1 = 0,06$ (27,81%); $\tau_2 = 1,74$ (18,90%); $\tau_3 = 4,57$ (53,29%)	1,169

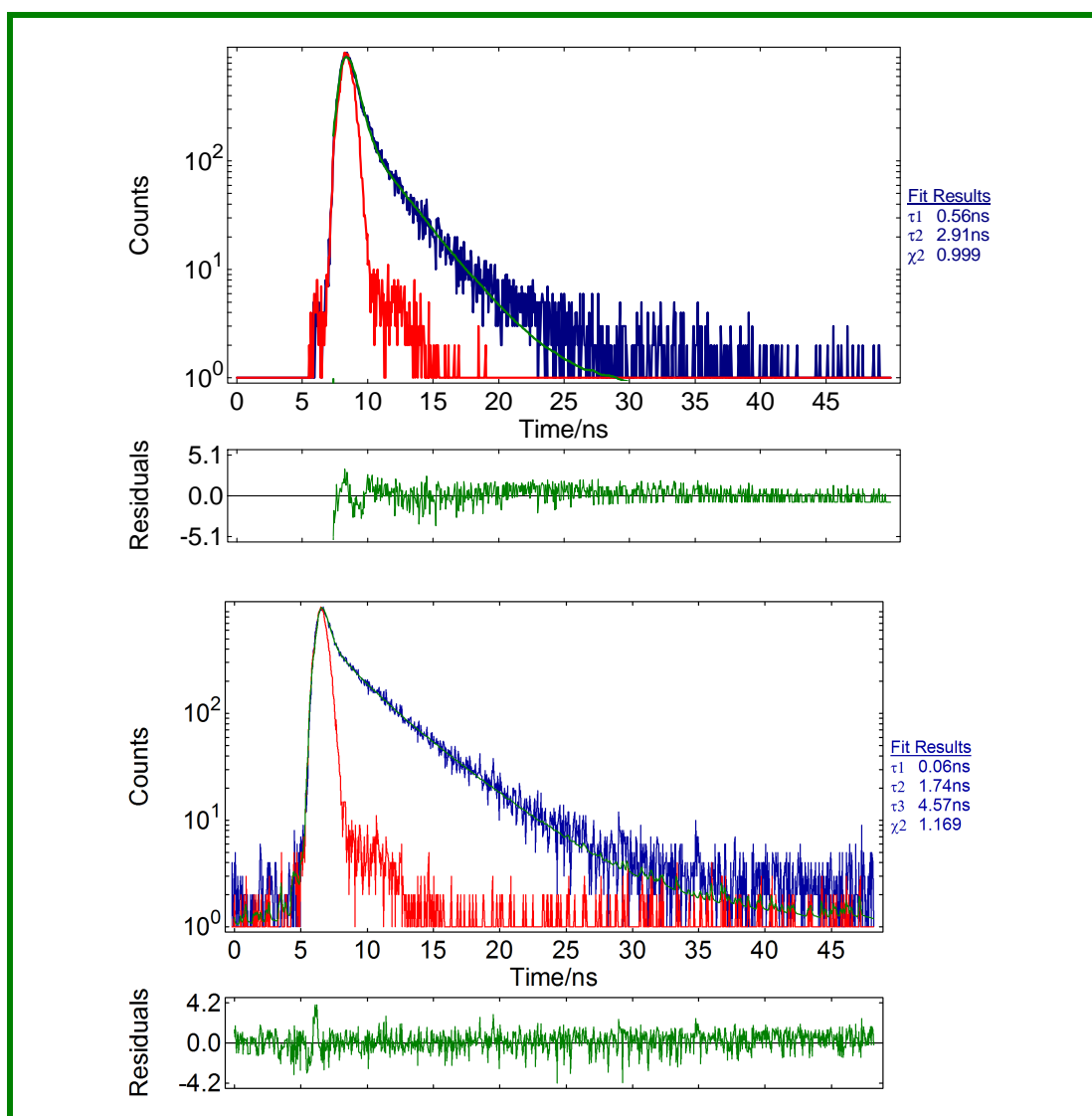
Duże podobieństwo profilu widm emisyjnych otrzymanych dla wolnego liganda i odpowiedniego związku koordynacyjnego (*terpy* i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$ lub $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz *tppz* i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ w roztworze acetonitrylu, pozwala wnioskować że za emisję w tych związkach kadmu(II) odpowiedzialne są przejścia $\pi^* \rightarrow \pi$ wewnątrz liganda N-heterocyklicznego.

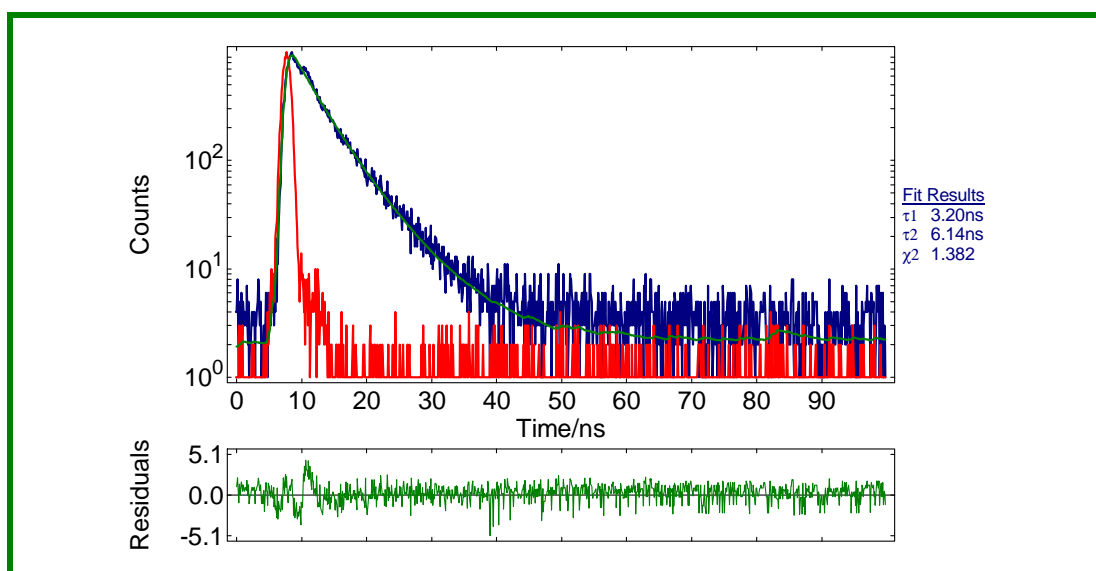
W cieple stałym 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna wzbudzona falą o długości 430 nm wykazuje szerokie asymetryczne pasmo emisji z czterema maksimami przy 488, 525, 584 i 626 nm. Widma emisyjne 2,2';6',2"-terpirydiny, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$: 561/592 nm ($\lambda_{\text{ex}}=444$ nm) wykazują obecność dwóch maksimów. Dla pozostałych związków kadmu(II) w widmie emisyjnym w cieple stałym obserwuje się jedno maksimum (tabela 20).

Chociaż maksima emisji związków koordynacyjnych kadmu(II) występują przy innych długościach fal emisji niż dla czystego liganda organicznego (*tppz* lub *terpy*), z reguły są przesunięte w kierunku niższych energii, z dużym prawdopodobieństwem emisję tych związków można przypisać przejściom typu *IL* (wewnątrz liganda organicznego $\pi^* \rightarrow \pi$ oraz/lub $\pi^* \rightarrow n$). Ze względu na trwałą konfigurację elektronową atomu kadmu(II) przejścia elektronowe *MLCT* i *LMCT* są mało prawdopodobne. Możliwy jest jedynie udział przejść z przeniesieniem ładunku między skoordynowanymi ligandami *LLCT*, co może prowadzić do przesunięcia maksimów emisji związków koordynacyjnych w porównaniu z czystymi ligandami. Różnice w położeniu maksimów emisji i kształcie pasm dla badanych związków

w ciele stałym wynikają również z odmiennego otoczenia koordynacyjnego atomu metalu oraz występowania oddziaływań międzycząsteczkowych w sieci krystalicznej.

Przykładowe krzywe czasu zaniku emisji dla badanych związków w ciele stałym oraz roztworze przedstawiono na rysunku 63. Mają one charakter dwu- lub trójwykładniczy. Dla wszystkich związków czasy zaniku są rzędu nanosekund, co wskazuje, że emisja badanych związków ma charakter fluorescencji. Obserwuje się również skrócenie czasów życia i wydajności kwantowych dla związków koordynacyjnych w porównaniu z odpowiednimi wartościami dla wolnych ligandów. Może być to spowodowane odkształceniem liganda N-heterocyklicznego w wyniku kompleksacji co prowadzi do zwiększenia wydajności rozkładu bezpromienistego.





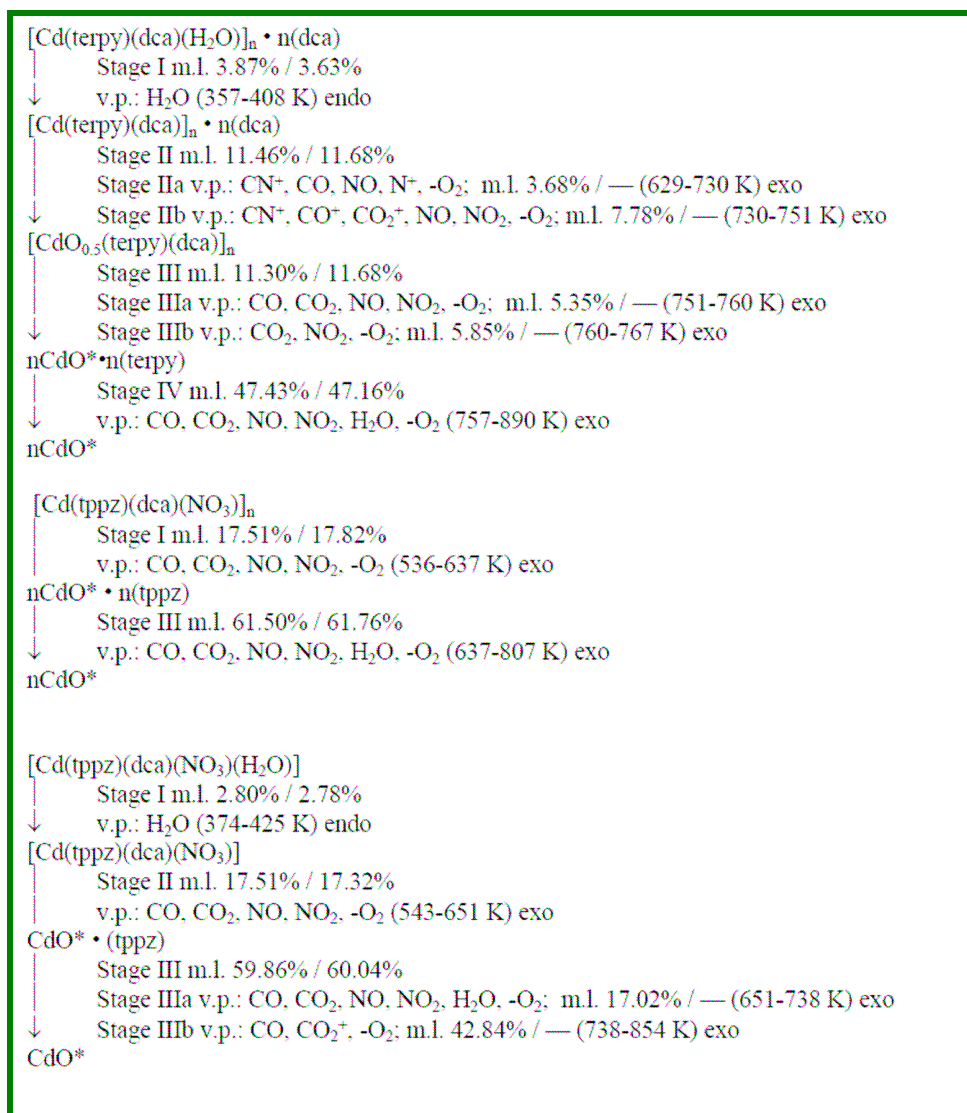
Rysunek 63. Przykładowe krzywe czasu zaniku emisji, kolejno od góry dla związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ (ciało stałe), $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ (roztwór MeCN).

Badania stabilności termicznej polimerów koordynacyjnych kadmu(II) diskutowanych w tym podrozdziale przeprowadzono przy zastosowaniu termoanalyzera TG-DTA-SETSYS-16/18 sprzężonego ze spektrometrem mas ThermoStar. Podobnie jak w przypadku związków koordynacyjnych kadmu(II) z ftalazyną i chinazoliną, problematycznym było wyznaczenie krzywych termoanalitycznych związków zawierających jony azydkowe ($[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$). Związki te wybuchały podczas ogrzewania w zakresie temperatur 402-416°C, który odpowiada temperaturze wybuchu czystego azydku kadmu (405-410°C).

Rozkłady termiczne $[\text{Cd}(\text{terpy})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$, $[\text{Cd}(\text{tppz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)]_n$ oraz $[\text{Cd}(\text{tppz})(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ są procesami wieloetapowymi (Schemat 2).

Dla związków zawierających skoordynowaną cząsteczkę wody $[\text{Cd}(\text{terpy})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ i $[\text{Cd}(\text{tppz})(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ pierwszy etap rozkładu termicznego rozpoczyna się w zakresie temperatur 357-374 K i odpowiada uwolnieniu skoordynowanej cząsteczki wody (proces endotermiczny). Po uwolnieniu cząsteczki wody skład chemiczny związku $[\text{Cd}(\text{tppz})(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ staje się taki sam jak $[\text{Cd}(\text{tppz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)]_n$, ale badania XRPD wykazały, że związki $[\text{Cd}(\text{tppz})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)]_n$ i powstały po uwolnieniu wody z $[\text{Cd}(\text{tppz})(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ mają różne struktury. W rezultacie dalszego ogrzewania związków kadmu obserwuje się uwalnianie ligandów nieorganicznych $\text{N}(\text{NC})_2^-$ i NO_3^- (procesy egzotermiczne) i powstanie mieszaniny CdO i terpy dla $[\text{Cd}(\text{terpy})(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)]_n$.

dca)(H₂O)]_n•n(dca) oraz mieszaniny CdO i tppz w przypadku [Cd(tppz)(μ_{-1,5}-dca)(NO₃)]_n oraz [Cd(tppz)(dca)(NO₃)(H₂O)].



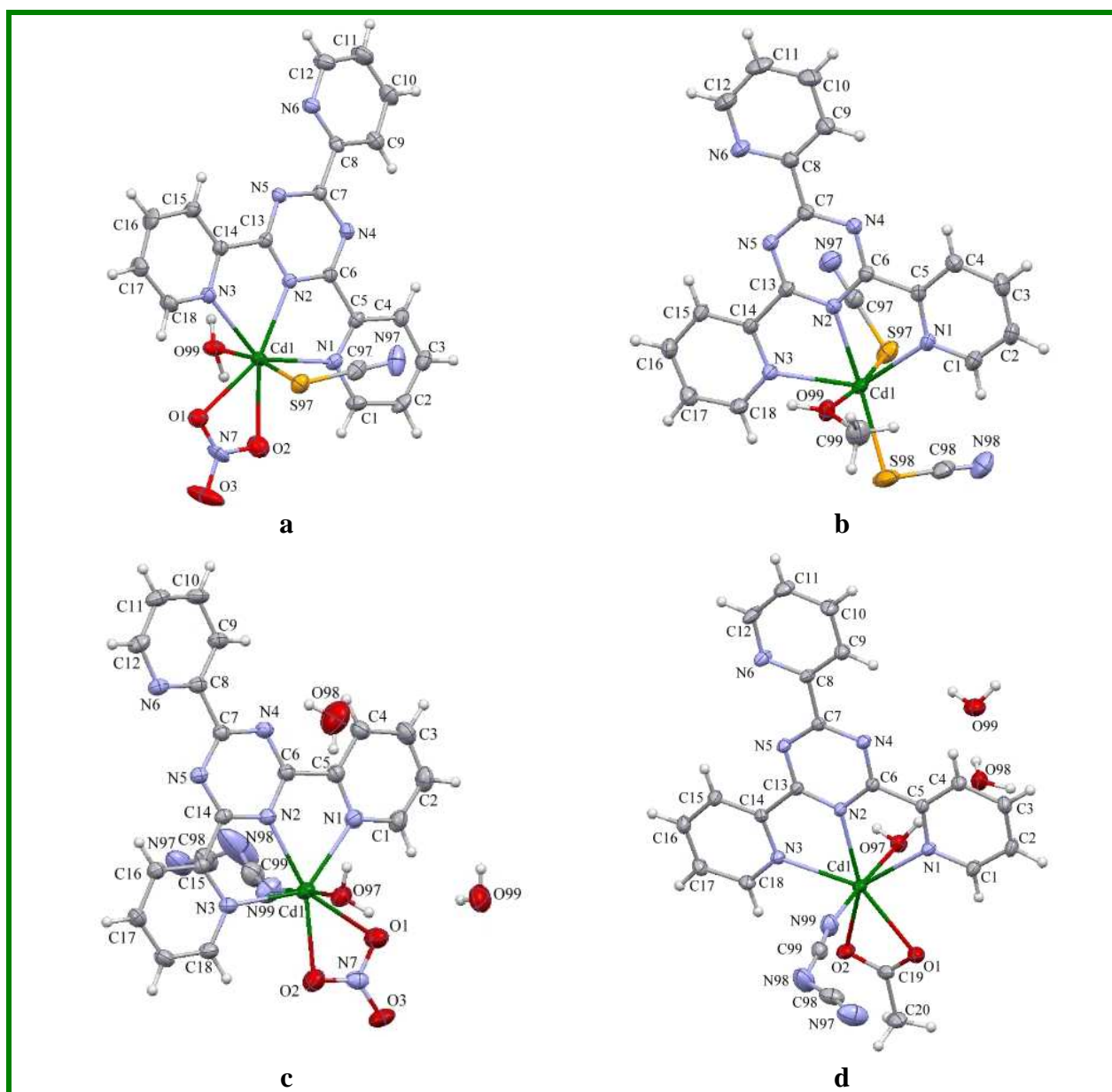
Schemat 2. Schemat wiloetapowego rozkładu termicznego [Cd(terpy)(μ_{-1,5}-dca)(H₂O)]_n•n(dca), [Cd(tppz)(μ_{-1,5}-dca)(NO₃)]_n oraz [Cd(tppz)(dca)(NO₃)(H₂O)].

Proces spalania *tppz* rozpoczyna się w temperaturze 643 K. Dla wszystkich związków produktem końcowym termicznego rozkładu jest CdO, trwały do temperatury 1273 K. Co ciekawe dla związku z 2,2';6',2"-terpirydyną [Cd(terpy)(μ_{-1,5}-dca)(H₂O)]_n•n(dca) tworzenie się CdO rozpoczyna w trakcie rozkładu termicznego w temperaturze wyższej niż dla związków z 2,3,5,6-tetra(2-pirydylo)pirazyną, [Cd(tppz)(dca)(NO₃)]_n oraz [Cd(tppz)(dca)(NO₃)(H₂O)]. Stabilność termiczna badanych związków maleje w szeregu [Cd(tppz)(μ_{-1,5}-dca)(NO₃)]_n > [Cd(tppz)(dca)(NO₃)(H₂O)] > [Cd(terpy)(μ_{-1,5}-dca)(H₂O)]_n•n(dca), co łatwo wyjaśnić obecnością w sferze koordynacji cząsteczki wody w [Cd(tppz)(dca)(NO₃)(H₂O)] oraz cząsteczki wody i nieskoordynowanego jonu N(NC)₂⁻ w [Cd(terpy)(μ_{-1,5}-dca)(H₂O)]_n•n(dca).

5.2.3. Związki koordynacyjne kadmu(II) z 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyną (tptz)

W reakcjach z udziałem soli kadmu(II), 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny oraz nieorganicznych ligandów tiocyjanianowego i dicyjanoamidowego otrzymano jedynie jednordzeniowe związki koordynacyjne o wzorach $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, których struktury molekularne zostały przedstawione na rysunku 64.

Tworzeniu się jednordzeniowych związków wydaje się sprzyjać jednoczesna koordynacja do jonu Cd^{2+} trójkleszczowego liganda N-donorowego, jonu NO_3^- /lub CH_3COO^- i cząsteczki wody, podobnie jak to miało miejsce w przypadku $[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$.



Rysunek 64. Struktury molekularne związków $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (a), $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (b), $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c), $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d)

W związkach $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ centra metaliczne są siedmiokoordynacyjne, a liczbie koordynacyjnej równej 7 odpowiada wielościan koordynacyjny o geometrii zaburzonej bipiramidy pentagonalnej (wartości $S_Q(P)$ wyznaczone przy zastosowaniu programu SHAPE wynoszą 7,899 (MOC), 5,981 (MTP) i 1,569 (BPY) dla $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$; 8,038 (MOC), 6,290 (MTP) i 1,130 (BPY) dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz 8,128 (MOC), 6,535 (MTP) i 1,212 (BPY) dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Płaszczyznę ekwatorialną wielościanu wyznaczają trzy atomy azotu pochodzące od koordynującego trójkleszczowo liganda organicznego (2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny) oraz dwa atomy tlenu skoordynowanej bidentnie grupy azotanowej(V) (w $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lub octanowej (w $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Do określenia sposobu koordynacji jonu NO_3^- w $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zastosowano kryteria Kleywegt'a [270] (tabela 22).

Tabela 22. Parametry grupy azotanowej w związkach $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w odniesieniu do kryteriów Kleywegt'a

	monodentny	anizobidentny	bidentny	$[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
l_2-l_1 (Å)	>0,6	0,3–0,6	<0,3	0,093	0,014
A_1-A_2 (°)	>28	14–28	<14	6,387	0,30
l_3-l_2	<0,1	0,1–0,2	>0,2	0,349	0,402
A_3 (°)	<162	162–168	>168	172,27	177,10

Pozycje aksjalne w cząsteczkach związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ są zajęte przez atom siarki lub azotu liganda pseudohalogenowego (SCN^- lub dca^-) oraz atom tlenu cząsteczki wody.

Podobnie jak w przypadku siedmiokoordynacyjnych związków kadmu(II) z *terpy* i *tppz* (rozdział 5.2.2) główną przyczyną odchylenia rzeczywistej geometrii wielościanu koordynacyjnego od geometrii idealnej bipiramidy pentagonalnej w $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jest tridentna koordynacja liganda organicznego 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny oraz

bidentna koordynacja jonu NO_3^- /lub CH_3COO^- . Potwierdzają to wartości kątów w płaszczyźnie ekwatorialnej wielościanu koordynacyjnego. Kąty chwytu jonu NO_3^- /lub CH_3COO^- dla $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] = 52,40(12)^\circ$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 52,29(10)^\circ$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 54,39(7)^\circ$ i *tptz* dla $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] = 68,46(11)$ i $67,46(11)^\circ$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 68,24(9)$ i $68,47(8)$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 67,18(7)$ i $66,88(7)$ są mniejsze od wartości oczekiwanej dla idealnej bipiramidy pentagonalnej (72°), podczas gdy pozostałe N–Cd–O kąty w płaszczyźnie ekwatorialnej przyjmują wartości $>72^\circ$ (tabela 1 publikacji **P3A**, oraz tabela 2 publikacji **P3B**).

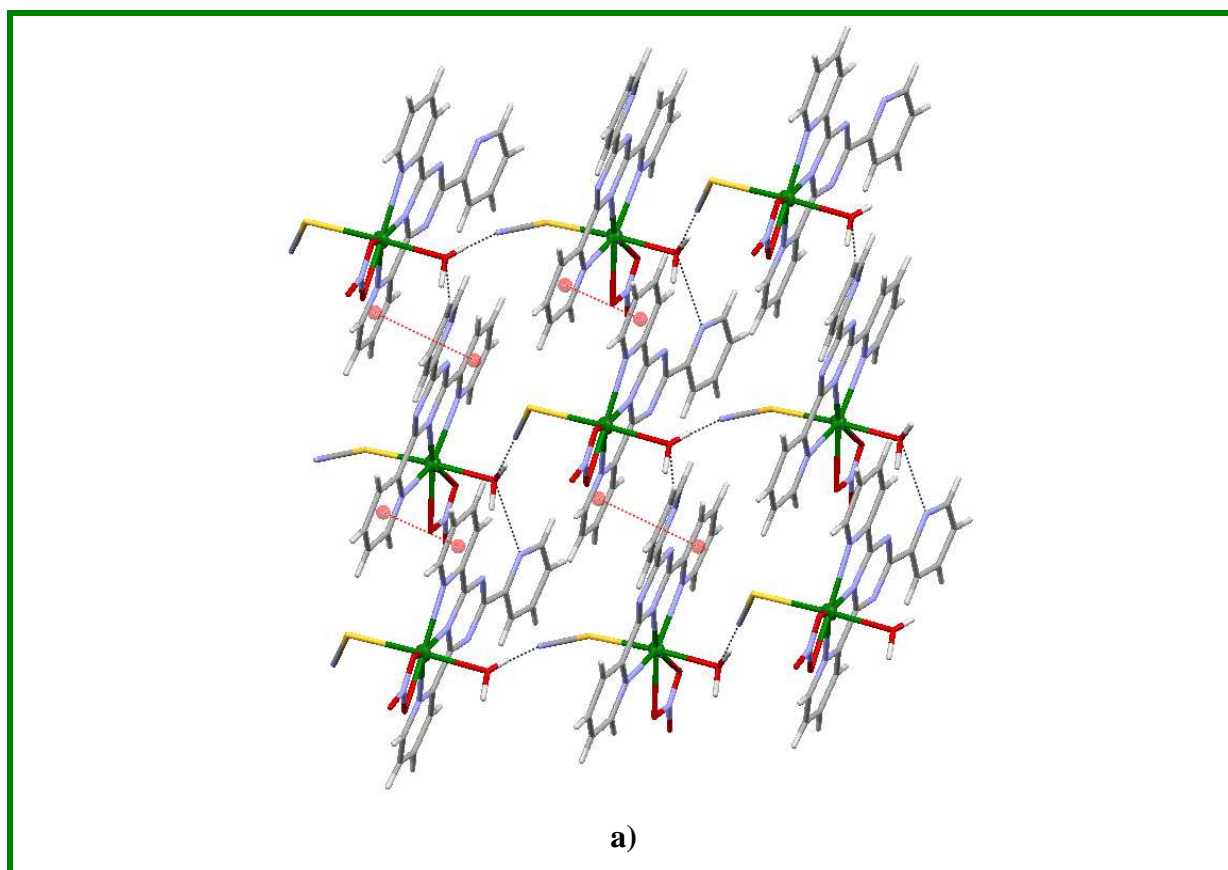
$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ jest jednordzeniowym związkiem koordynacyjnym o geometrii zaburzonego oktaedru (tabela 2, **P3A**). Płaszczyzna ekwatorialna oktaedru definiowana jest przez trzy atomy azotu liganda organicznego oraz atom siarki skoordynowanego terminalnie liganda tiocyjanianowego. W pozycjach aksjalnych znajdują się atom tlenu cząsteczki metanolu oraz atom siarki drugiego liganda tiocyjanianowego.

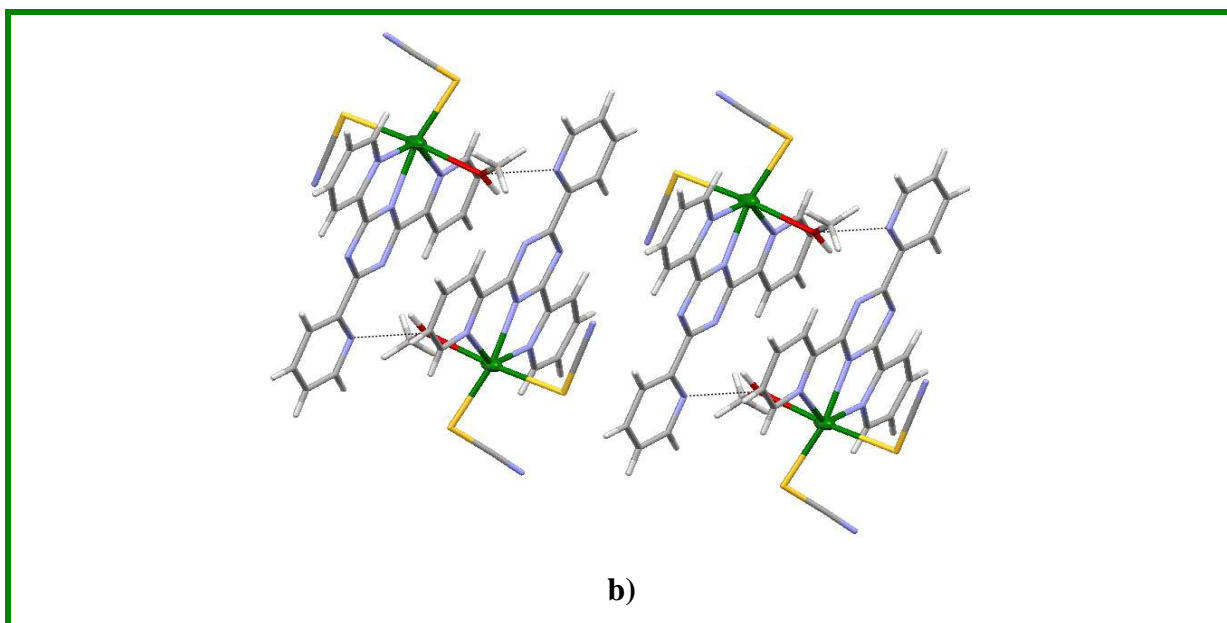
We wszystkich związkach z *tptz*, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, długość wiązania Cd–N_{triazyna} jest krótsza niż długości wiązań pomiędzy jonem kadmu(II) a atomami azotu skrajnych pierścieni pirydynowych. Wyjaśnia się to bardziej efektywnym nakładaniem się orbitali 4*d* atomu metalu z orbitalami pierścienia 1,3,5-triazyny niż orbitalami skrajnych pierścieni pirydynowych. Podobny trend, polegający na skróceniu wiązania pomiędzy jonem kadmu a atomem azotu pierścienia centralnego liganda tójkleszczowego w porównaniu z długościami wiązań pomiędzy jonem metalu a atomami azotu skrajnych pierścieni obserwowano w przypadku związków koordynacyjnych kadmu(II) z 2,2';6',2"-terpirydyną (rozdział 5.2.2).

Ligand 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna, podobnie jak 2,2';6',2"-terpirydyna, wykazuje niewielkie odchylenia od planarności. Kąty dwuścienne pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydynowych związanych z jonem metalu a płaszczyzną centralnego pierścienia 1,3,5-triazyny mieszczą się w zakresie $0,61(12)^\circ$ – $4,52(14)^\circ$ dla $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $1,28(47)^\circ$ – $4,63(61)^\circ$ dla $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, $4,21(18)$ – $9,06(18)$ dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,36(20)^\circ$ – $5,16(18)^\circ$ dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Z uwagi na obecność cząsteczek wody i nieskoordynowanych atomów azotu liganda 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny oraz cząsteczek rozpuszczalników, struktury związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ są stabilizowane przez silne wiązania wodorowe. Szczegółowa charakterystyka wiązań wodorowych w strukturach związków $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ została podana w tabeli 4 (publikacja **P3B**). W strukturze związku $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, cząsteczki $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ poprzez wiązania wodorowe $\text{O}(99) - \text{H}(99\text{A}) \cdots \text{N}(99)^{\text{i}}$, $[\text{D} \cdots \text{A} = 2,820(6)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A} = 161,01$; (i): $1-x+1/2, y+1/2, z-1/2$] oraz $\text{O}(99) - \text{H}(99\text{B}) \cdots \text{N}(6)^{\text{ii}}$ $[\text{D} \cdots \text{A} = 2,819(4)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A} = 134,01$; (ii): $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$) łączą się w dwuwymiarową sieć supramolekularną (rysunek 65a), która dodatkowo stabilizowana jest przez oddziaływania π - π stackingowe występujące pomiędzy pierścieniami liganda organicznego *tptz* ($\text{Cg1}(\text{N}(1)\text{C}(1)-\text{C}(5)) - \text{Cg3}^{\text{iii}}(\text{N}(3)\text{C}(14)-\text{C}(18))$ (iii): $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$). W strukturze związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ wiązania wodorowe $\text{O}(99) - \text{H}(99) \cdots \text{N}(5)^{\text{i}}$ $[\text{D} \cdots \text{A} = 3,272(2)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A} = 170,71^\circ$, i: $x+1, -y, -z$] oraz $\text{O}(99) - \text{H}(99) \cdots \text{N}(6)^{\text{i}}$ $[\text{D} \cdots \text{A} = 2,816(6)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A} = 117,201^\circ]$ odpowiedzialne są natomiast za utworzenie supramolekularnych dimerów (rysunek 65b).





Rysunek 65. Fragment dwuwymiarowej sieci supramolekularnej związku $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (a); fragment upakowania przedstawiający łączenie się cząsteczek $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ w dimery poprzez wiązania wodorowe (b).

Widma IR związków koordynacyjnych z ligandem *tptz* zawierają pasma absorpcyjne w zakresie $3100\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{C-H})$ pierścienia aromatycznego, pasma w przedziale $1650\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$, pasma w zakresie $1480\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}-\text{C})$ i $\nu_n(\text{C}-\text{N})$, oraz pasma w zakresie $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, przypisywane drganiom zginającym (C-H) pierścienia aromatycznego.

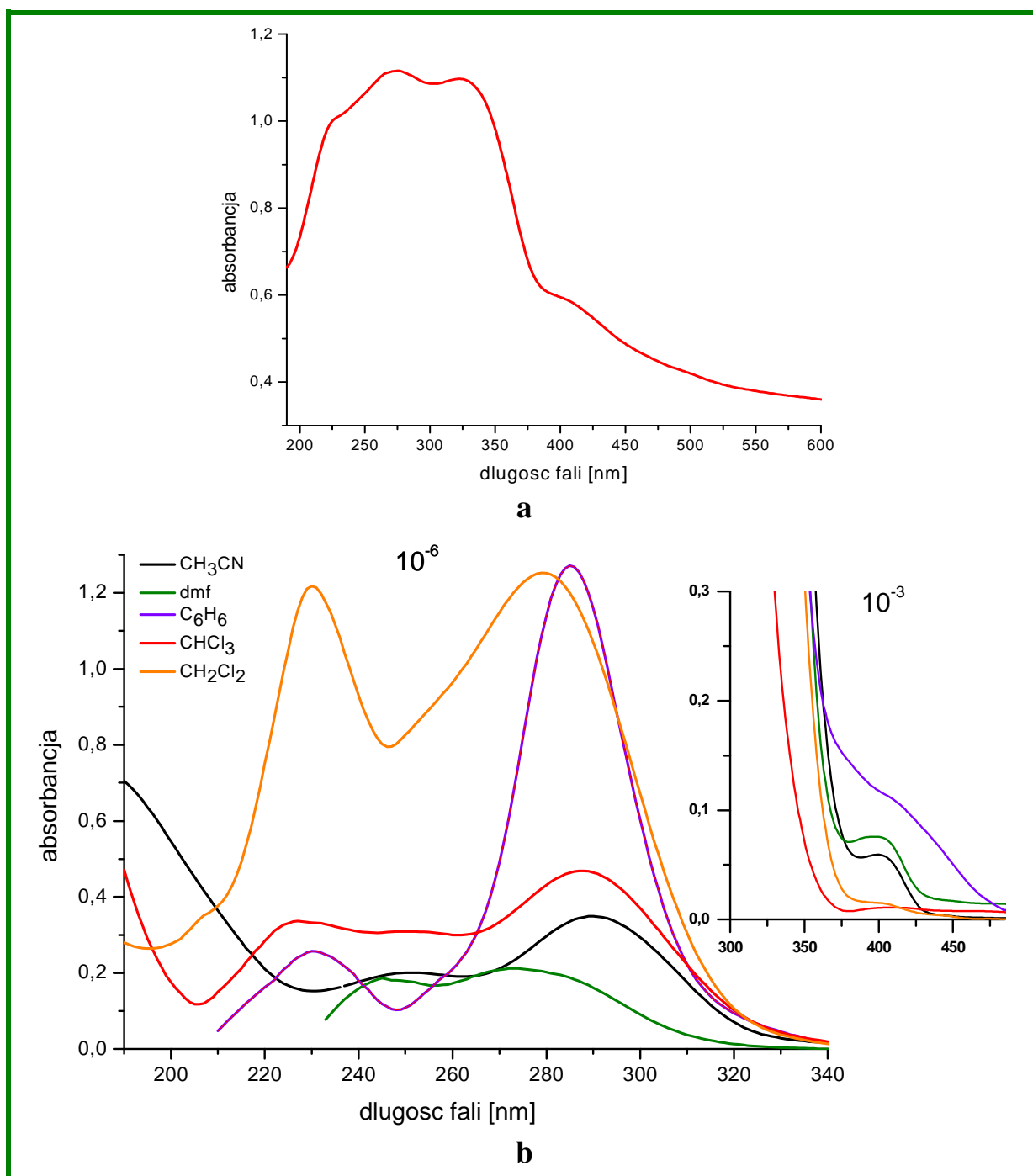
Obecność cząsteczki wody lub metanolu w badanych związkach potwierdzają w widmach IR pasma pochodzące od drgań rozciągających $\nu(\text{O-H})$ przy liczbach falowych 3395 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, 3415 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, 3417 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3375 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pasma charakterystyczne drgań rozciągających $\nu(\text{NO}_3)$ w widmach IR związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pojawiają się w przedziale $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ i częściowo nakładają się z pasmami pochodzącymi od drgań rozciągających liganda organicznego $\nu(\text{C}-\text{C})$ i $\nu_n(\text{C}-\text{N})$, występującymi w zakresie $1480\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Z kolei, pasma przy liczbach falowych 1548 oraz 1427 cm^{-1} w widmie IR związku $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odpowiadają odpowiednio asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grupy COO^- .

Pasma pochodzące od drgań $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N}_{\text{dca}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$ występują przy liczbach falowych 2278 , 2216 i 2162 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz 2273 , 2213 i 2157 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zgodnie z kryteriami Köhlera [267], ich położenie wskazuje na terminalną koordynację jonu $\text{N}(\text{NC})_2^-$. Obecność tiocyjanianowych

ligandów nieorganicznych w strukturach związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ potwierdzają pasma drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$ występujące przy liczbach falowych 2107 i 2081cm^{-1} dla pierwszego oraz 2107 i 2077cm^{-1} dla drugiego ze związków.

Widma elektronowe 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny w ciele stałym i w roztworze (w różnych rozpuszczalnikach przy stężeniach 10^{-6} oraz 10^{-3} mol/dm³) prezentują odpowiednio rysunki 66 a i b.



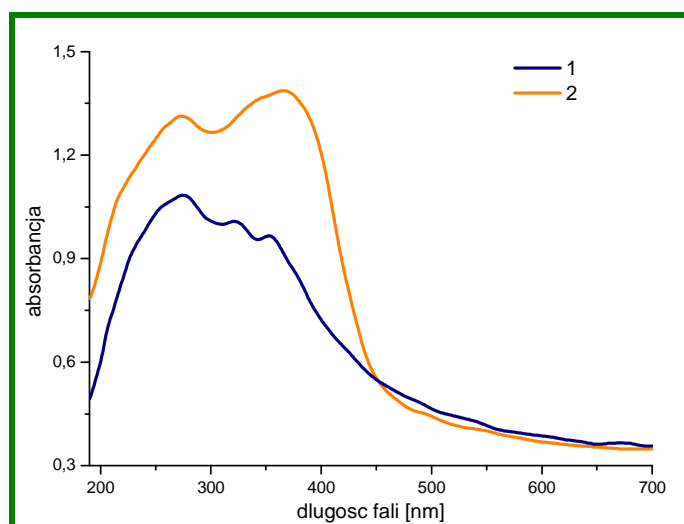
Rysunek 66. Widma elektronowe 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny w ciele stałym (a) oraz w roztworach różnych rozpuszczalników (CH_3CN , dmf , C_6H_6 , CHCl_3 , CH_2Cl_2) przy stężeniach 10^{-6} mol/dm³ oraz 10^{-3} mol/dm³.

W widmie elektronowym czystego *tptz* w cieple stałym obserwuje się trzy intensywne, wzajemnie nakładające pasma absorpcyjne z maksimami przy 325, 275 i 225 nm oraz mniej intensywne pasmo przy 410 nm. Najniższe energetyczne pasmo jest wynikiem przejść elektronowych $n \rightarrow \pi^*$, podczas gdy za absorpcję w zakresie 350-200 nm odpowiadają przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$. Przejść elektronowych $n \rightarrow \pi^*$, polegających na przeniesieniu gęstości elektronowej z orbitali niewiążących zlokalizowanych na atomach azotu liganda *tptz* na π^* -antywiążące orbitale pierścieni pirydynowych lub triazynowego, oczekuje się przy wyższych długościach fali w porównaniu z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$. Ponadto pasma absorpcyjne odpowiadające $n \rightarrow \pi^*$ przejściom są mniej intensywne w porównaniu z pasmami pochodzącymi od przejść $\pi \rightarrow \pi^*$.

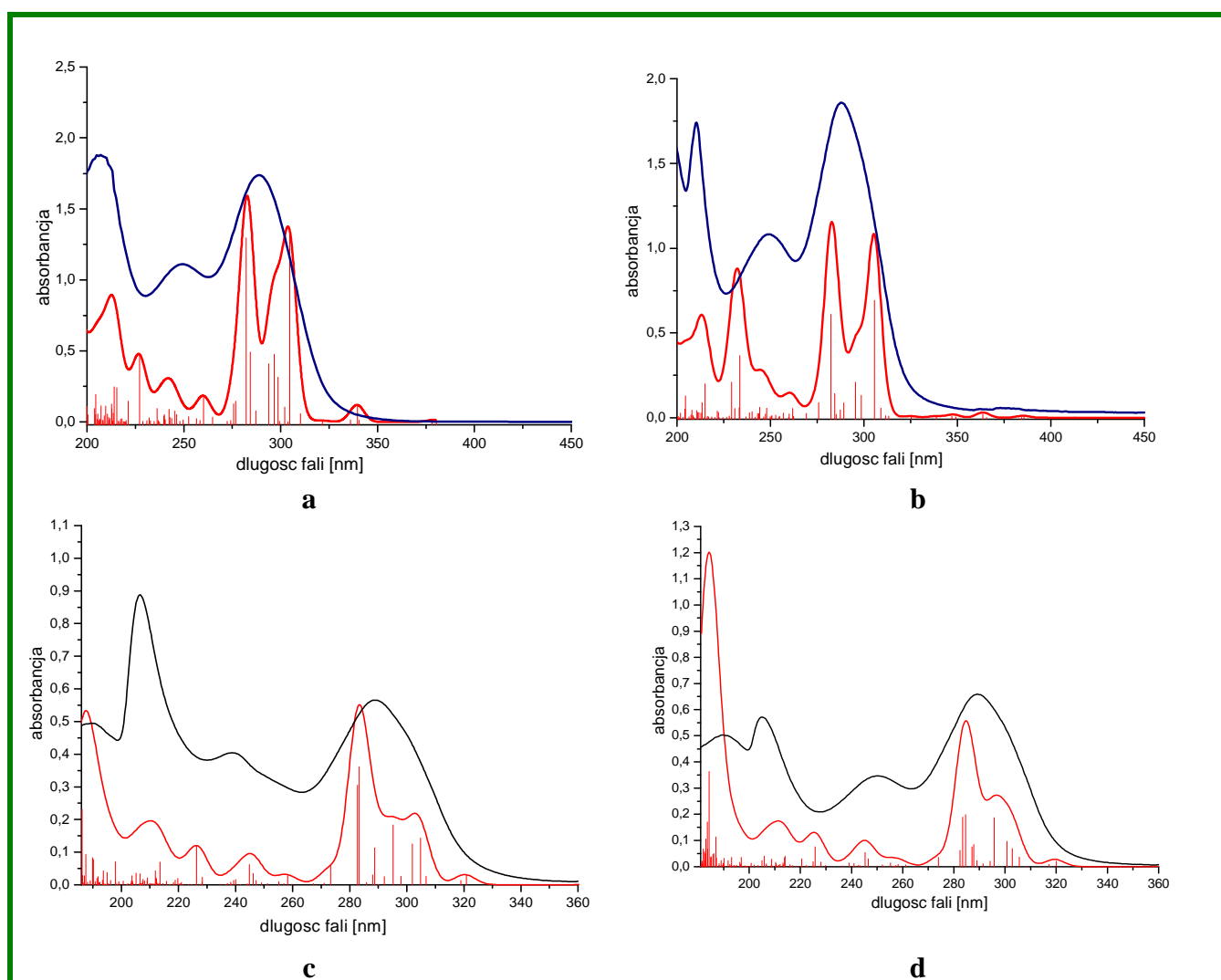
W roztworze, pasma absorpcyjne pochodzące od przejść elektronowych $n \rightarrow \pi^*$ czystego liganda *tppz* obserwuje się jedynie w roztworach o wyższym stężeniu (10^{-3} mol/dm³), przy 412 nm w C₆H₆, 410 nm w CHCl₃, 404 nm w CH₂Cl₂, 400 nm w CH₃CN oraz 397 nm w DMF. Zauważa się przesunięcie hipsochromowe tego pasma wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (C₆H₆ → CHCl₃ → CH₂Cl₂ → CH₃CN → CH₃CN). W przypadku roztworów o stężeniu 10^{-6} mol/dm³, w widmach elektronowych *tptz* widoczne są jedynie pasma absorpcji przypisywane przejściom elektronowym $\pi \rightarrow \pi^*$, przy 285 nm i 230 nm dla C₆H₆, 289 nm oraz 226 nm dla CHCl₃, 280 nm i 230 nm dla CH₂Cl₂, 288 nm i 248 nm dla CH₃CN oraz 272 i 274 nm dla DMF. Dla tych pasm nie obserwuje się korelacji pomiędzy położeniem pasma a polarnością rozpuszczalników.

Teoretycznie wyznaczone wzbudzenia elektronowe dla *tptz* (przy wykorzystaniu kwantowych metod funkcjonału gęstości DFT i TD-DFT) dobrze korelują z danymi eksperymentalnymi i potwierdzają udział przejść elektronowych $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmie elektronowym wolnego liganda (tabela 5 oraz rysunki 2 i 3 w publikacji **P3A**).

Podobnie jak w przypadku poprzednio dyskutowanych związków koordynacyjnych kadmu (rozdziały 5.2.1 i 5.2.2), zauważa się duże podobieństwo pomiędzy widmami elektronowymi [Cd(NO₃)(SCN)(*tptz*)(H₂O)], [Cd(SCN)₂(*tptz*)(MeOH)], [Cd(dca)(NO₃)(*tptz*)(H₂O)]•2H₂O, [Cd(dca)(OAc)(*tptz*)(H₂O)]•2H₂O a widmem liganda organicznego (2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyną) (rysunek 67 i 68 a-d), co wskazuje na dominujący udział przejść wewnątrz liganda organicznego ($\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$) w widmach elektronowych badanych związków koordynacyjnych kadmu(II).



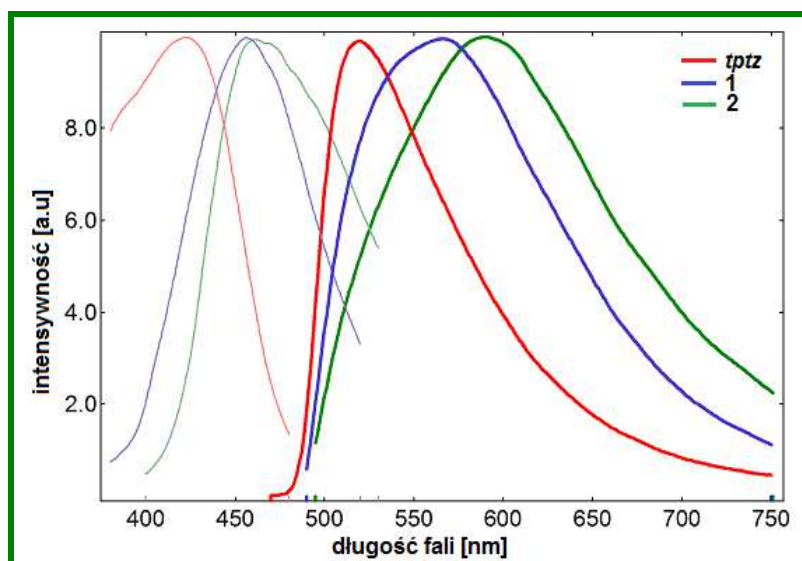
Rysunek 67. Widma elektronowe związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (**2**), zarejestrowane w ciele stałym.



Rysunek 68. Widma elektronowe związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (a), $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (b), $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c), $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d) zarejestrowane w roztworach acetonitrylu (a) (b) i metanolu (c) (d).

Widma elektronowe związków koordynacyjnych kadmu(II) z *tptz* były także analizowane teoretycznie z zastosowaniem metody TD-DFT i funkcjonu hybrydowego B3LYP. Energie przejść elektronowych wraz z odpowiadającymi im siłami oscylatora oraz opisem charakteru przejść, uzyskane metodą TD-DFT/B3LYP zestawiono w tabelach 6 i 7 (**P3A**) oraz 5 i 6 (**P3B**). Obliczenia teoretyczne potwierdziły wkład przejść wewnątrzligandowych *IL* ($\pi(\text{tptz}) \rightarrow \pi^*(\text{tptz})$) oraz przejść przeniesienia ładunku od liganda do liganda *LLCT* ($\pi(\text{SCN}) \rightarrow \pi^*(\text{tptz})$, $\pi(\text{dca})/(\text{SCN}) \rightarrow \pi^*(\text{tptz})$, $\pi(\text{tptz})/(\text{NO}_3) \rightarrow \pi^*(\text{tptz})$, $\pi(\text{tptz})/(\text{OAc}) \rightarrow \pi^*(\text{tptz})$) w widma elektronowe związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Energie i charakter kilku najwyższych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych niezajętych orbitali molekularnych dla związków $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zostały przedstawione na rysunku 3 w dołączonej publikacji **P3B**.

Badania właściwości emisyjnych wolnego liganda organicznego (*tptz*) oraz związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ przeprowadzono zarówno w ciele stałym metodą odbiciową, jak i w roztworze w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej. W ciele stałym widma emisyjne 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ wykazują obecność jednego maksimum (rysunek 69), a maksima emisji związków koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (566nm/ $\lambda_{\text{ex}} = 457\text{nm}$), $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (590nm/ $\lambda_{\text{ex}} = 462\text{nm}$) są przesunięte w kierunku mniejszych energii (przesunięcie batochromowe) w porównaniu z położeniem pasma emisji 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny (519nm/ $\lambda_{\text{ex}} 422\text{ nm}$).



Rysunek 69. Znormalizowane widma wzbudzenia i emisji 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (1) i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (2) w ciele stałym.

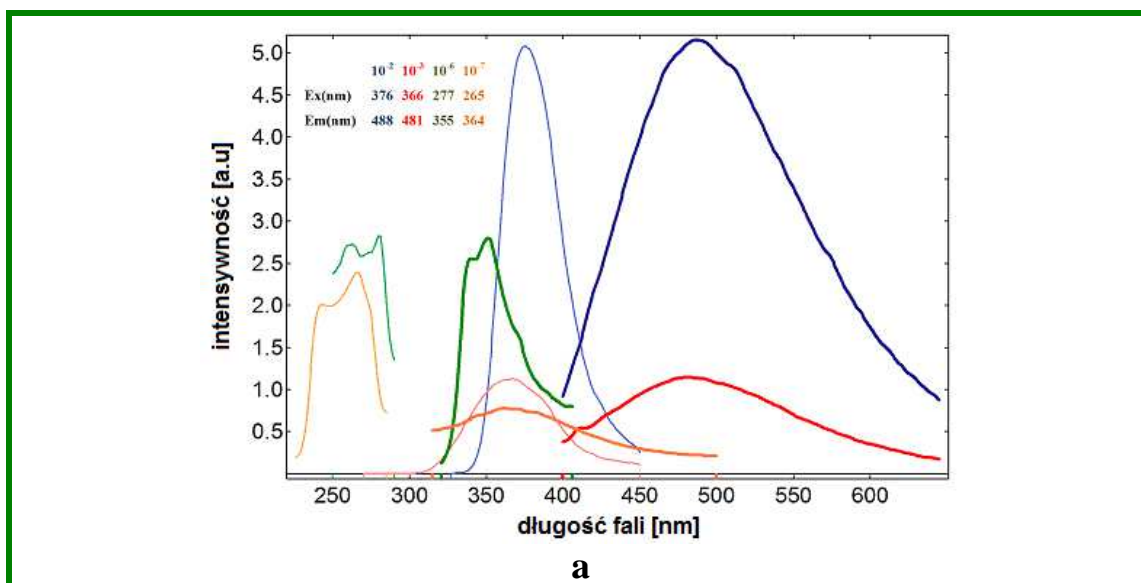
Czasy życia rzędu nanosekund (tabela 23) wskazują, że emisja 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ ma charakter fluorescencji.

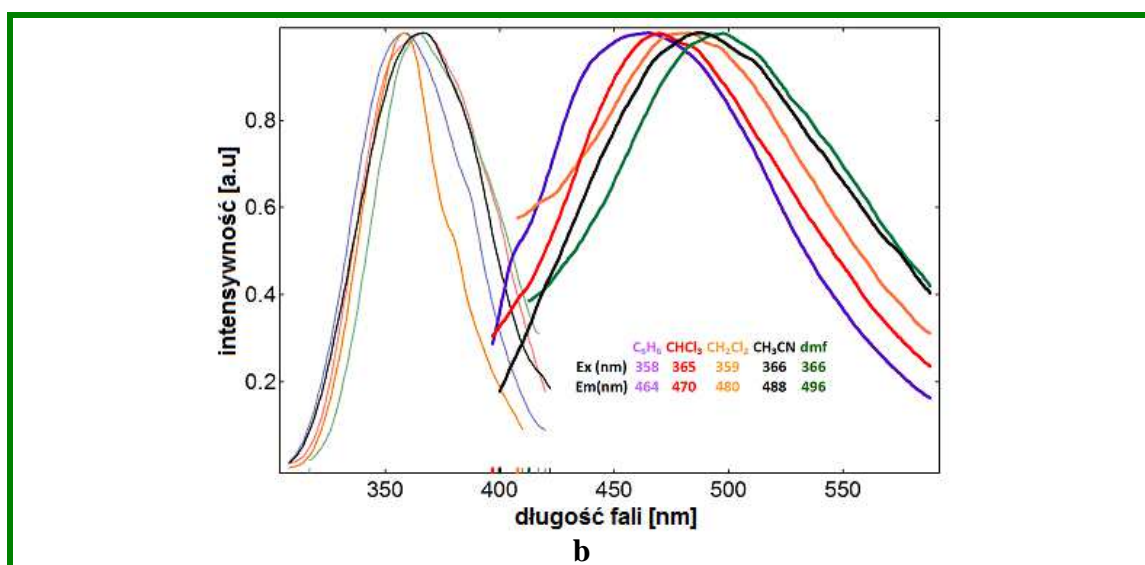
Tabela 23. Czasy życia dla 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ w cieple stałym.

	<i>tptz</i>	$[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$
τ_1	0,08 ns	0,19 ns	0,24 ns
τ_2	2,43 ns	2,27 ns	2,33 ns
τ_3	8,00 ns	5,89 ns	6,52 ns
χ^2	1,218	1,148	1,124

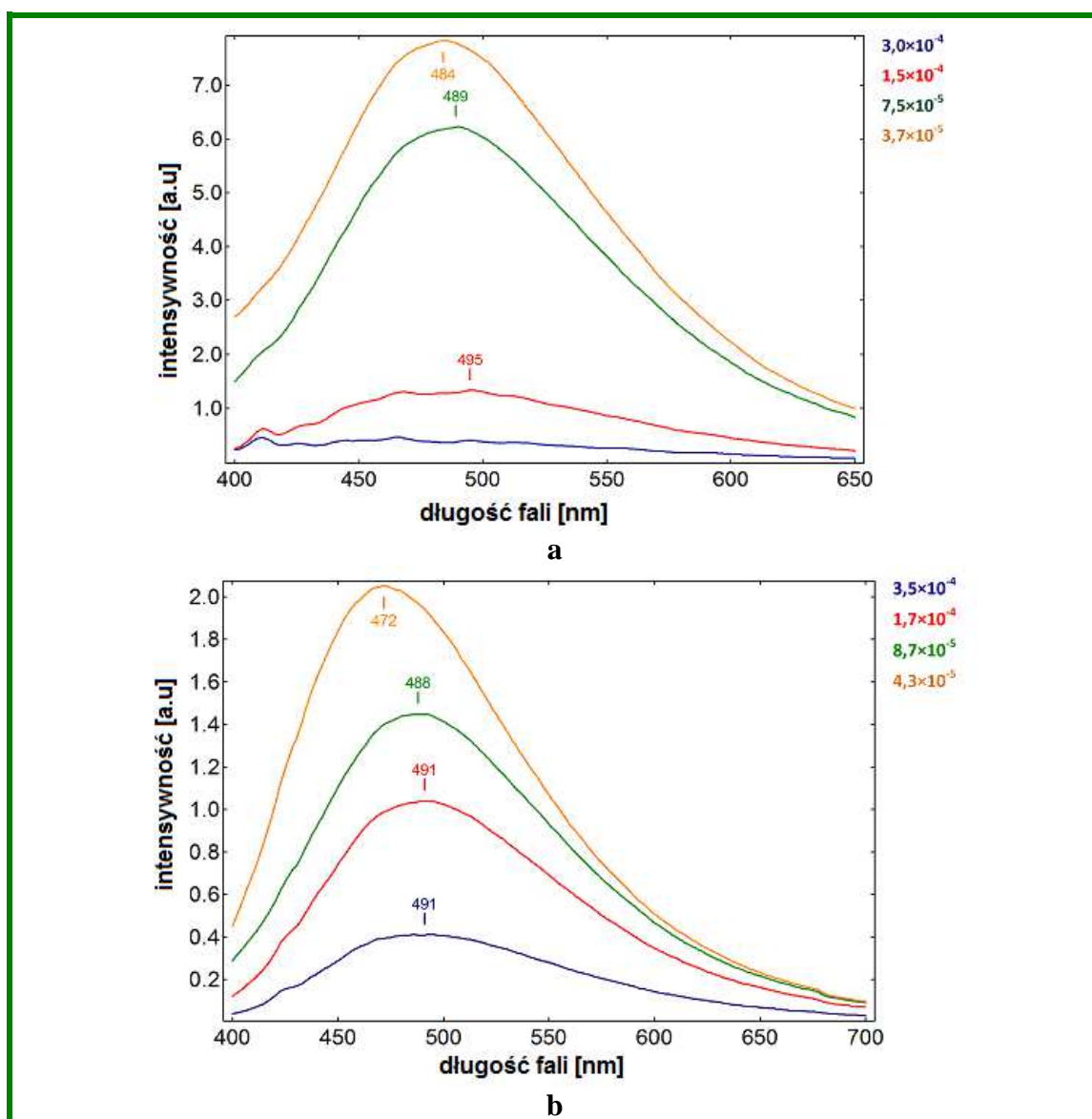
Chociaż maksima emisji związków koordynacyjnych kadmu występują przy innych długościach fal emisji niż dla czystego liganda organicznego (*tptz*), emisję związków $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ przypisać można przejściom typu 1IL . Ze względu na trwałą konfigurację elektronową atomu kadmu(II) przejścia elektronowe 1MLCT i 1LMCT są mało prawdopodobne. Obserwowane przesunięcia maksimów emisji w grupie związków *tptz*, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ mogą być spowodowane zmianą energii HOMO oraz LUMO wyniku kompleksacji liganda organicznego, występowaniem w związkach koordynacyjnych przejść 1LLCT oraz obecnością oddziaływań międzycząsteczkowych w sieciach krystalicznych.

Znormalizowane widma wzbudzenia i emisji 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**) i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ (**2**) w roztworze, w różnych rozpuszczalnikach i przy różnych stężeniach prezentują rysunki 70 a-b, oraz 71 a-b.





Rysunek 70. Znormalizowane widma wzbudzenia i emisji 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny w w różnych rozpuszczalnikach (b) i przy różnych stężeniach (a).



Rysunek 71. Znormalizowane widma wzbudzenia i emisji związków $[Cd(NO_3)(SCN)(tpzt)(H_2O)]$ (a) i $[Cd(SCN)_2(tpzt)(MeOH)]$ (b) w roztworze acetonitrylu przy różnych stężeniach.

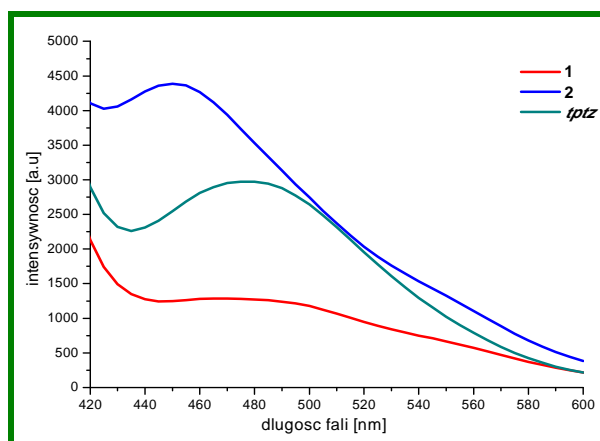
Wyniki badań w tym zakresie pokazały, że:

- w roztworze pasma ekscytacji i emisji 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ są przesunięte w kierunku mniejszych długości fal w porównaniu z ekscytacją i emisją tych związków w ciele stałym (rysunki 69-71),
- roztwory *tptz* w MeCN o stężeniu 10^{-6} - 10^{-7} mol/dm³ wykazują emisję w zakresie 300-400 nm. (rysunek 70a). Odpowiadające tej emisji pasmo wzbudzenia przypada na zakres przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmie UV-Vis,
- bardziej stężone roztwory *tptz* w MeCN (10^{-2} - 10^{-3} mol/dm³) wykazują emisję w zakresie 400-600 nm (rysunek 70a), a emisja w zakresie 300-400 nm ulega wygaszeniu. Odpowiadające tej emisji (400-600 nm) pasmo ekscytacji przypada na zakres przejść $n \rightarrow \pi^*$ w widmie UV-Vis,
- w przypadku stężonych roztworów *tptz* (10^{-2} - 10^{-3} mol/dm³) obserwuje się przesunięcie maksimum emisji w kierunku niższych energii (efekt batochromowy) wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (rysunek 70b),
- w roztworze *tptz* w acetonitrylu obserwuje się osłabienie luminescencji w procesie wygaszenia stężeniowego (rysunek 70a),
- czasy życia, rzędu nanosekund (tabela 22) potwierdzają, że emisja 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ ma charakter fluorescencji,
- duże podobieństwo widm emisyjnych wolnego liganda *tptz* i związków koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{SCN})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{tptz})(\text{MeOH})]$ w roztworze pozwala wnioskować, że za emisję w związkach kadmu(II) odpowiedzialne są przejścia $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ liganda N-heterocyklicznego (rysunki 70-71).

Właściwości luminescencyjne związków $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zostały szczegółowo opisane w publikacji **P3A**. Wyniki tych badań pokazały, że

- w ciele stałym widma emisji 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zarejestrowane przy wzbudzeniu falą o długości 390 nm wykazują obecność jednego maksimum, a maksima emisji związków koordynacyjnych (485 nm dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 452 nm dla $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) są nieznacznie przesunięte względem maksimum czystego liganda (480 nm), co pozwala

wnioskować, że za emisję w związkach kadmu(II) odpowiedzialne są przejścia $n-\pi^*$ i $\pi-\pi^*$ N-heterocyklicznego liganda organicznego (rysunek 72),



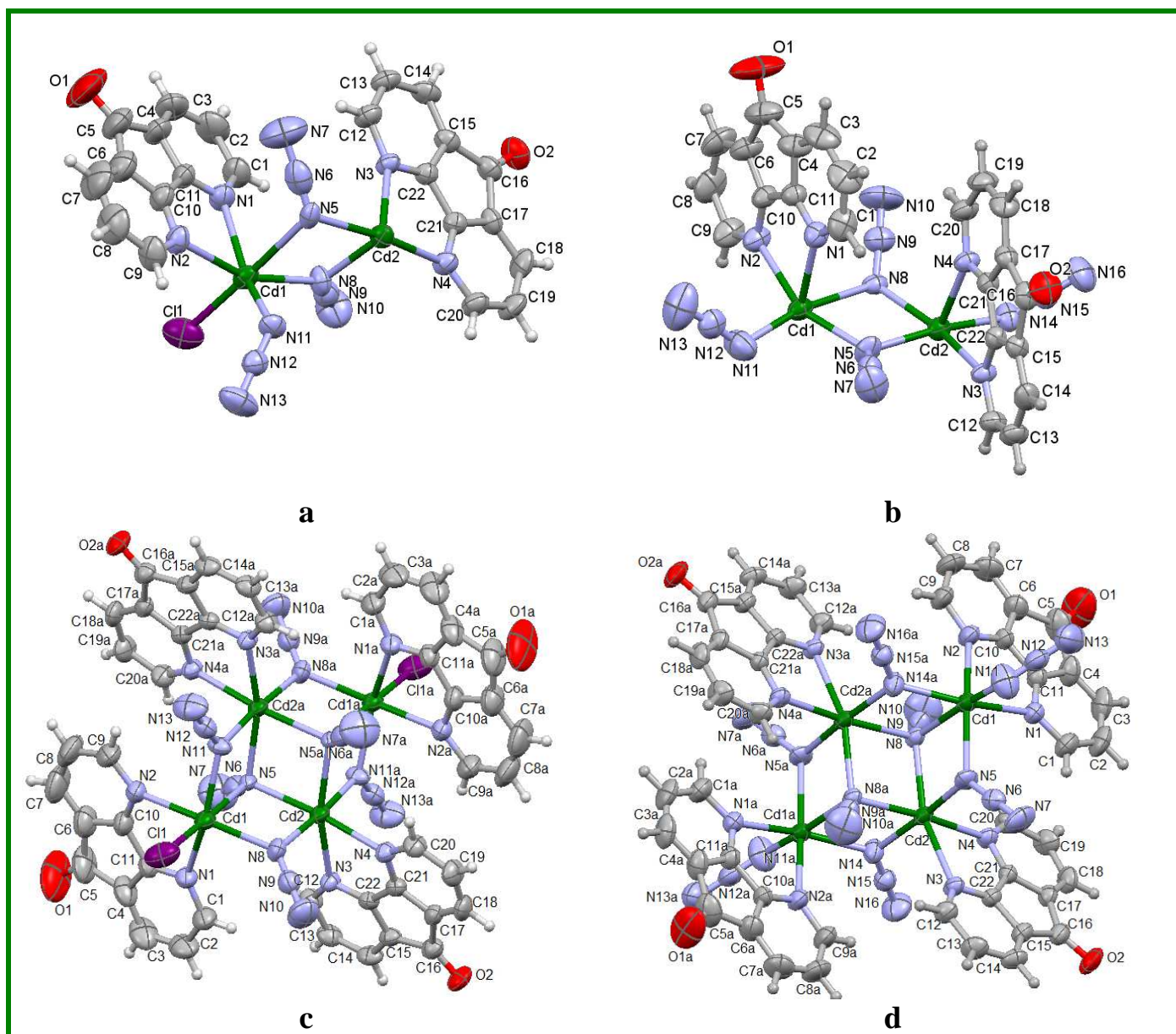
Rysunek 72. Widma emisji zarejestrowane w ciele stałym dla związków $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) dla wzbudzenia falą o długości 390 nm.

- związek $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wykazuje w ciele stałym silniejszą fluorescencję niż czysty ligand. Najprawdopodobniej w rezultacie kompleksacji następuje „usztynwienie” liganda, co prowadzi do ograniczania przejść bezpromienistych (rysunek 72),
- właściwości emisyjne badanych związków w roztworze silnie zależą od stężenia roztworu (rysunek 6,7,8 w **P3B**) i rodzaju rozpuszczalnika (Rysunek 9 w **P3B**). Nie zauważa się jednak regularnych zmian położenia maksimum emisji w zależności od polarności rozpuszczalnika,
- w roztworze, pasma wzbudzenia i emisji 2,4,6-tri(2-pirydył)-1,3,5-triazyny, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{OAc})(\text{tptz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ są przesunięte w kierunku mniejszych długości fal w porównaniu ze wzbudzeniem i emisją tych związków w ciele stałym (rysunki 6,7,8 w **P3B**).

5.2.4. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandem 4,5-diazofluoren-9-on (dafone)

W rezultacie reakcji z udziałem soli kadmu(II), N-donorowego liganda organicznego diazofluoren-9-on oraz nieorganicznych ligandów pseudohalogenowych otrzymano jedynie dwa czterordzeniowe związki kompleksowe o wzorach $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$. Pozostałe syntez zakończyły się niepowodzeniem.

Związki $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ są izomorficzne, krystalizują w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $C2/c$. Ich jednostki asymetryczne oraz struktury molekularne zostały przedstawione na rysunku 73.



Rysunek 73. Jednostki asymetryczne (a,b) i struktury molekularne (c,d) związków $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ (a,c) i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ (b,d).

i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ są centrosymetryczne, składają się odpowiednio z dwóch dwurdzeniowych jednostek $[\text{Cd}_2(\text{dafone})_2\text{Cl}(\text{N}_3)_3]$ i $[\text{Cd}_2(\text{dafone})_2(\text{N}_3)_4]$ oraz wykazują strukturę otwartej podwójnej kostki (z ang. „*duble cubane like*”), z dwoma brakującymi wierzchołkami. W obydwu strukturach symetrycznie równoważne atomy Cd(2) i Cd(2A) łączą się ze sobą za pomocą podwójnych mostków azydkowych typu $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$, podczas gdy atomy Cd(1) i Cd(2), Cd(1A) i Cd(2) oraz Cd(1A) i Cd(2A) – za pomocą mostków $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$ i $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$. Odległości między atomami kadmu(II) wynoszą odpowiednio 3,699 i 3,735 Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ oraz 3,643 i 3,676 Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$. Centra metaliczne Cd(1) i Cd(2) w $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ są sześciokoordynacyjne. W obydwu związkach otoczenie koordynacyjne atomów kadmu Cd(2) jest takie samo; tworzą je dwa atomy azotu pochodzące od dwóch mostków $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$, dwa atomy azotu cząsteczki 4,5-diazofluoren-9-onu oraz dwa atomy azotu od dwóch mostków $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$. Związki $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ różnią się natomiast składem sfery koordynacyjnej wokół atomów kadmu Cd(1). W $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$, w otoczeniu koordynacyjnym atomów kadmu Cd(1) znajduje się sześć atomów azotu, trzy pochodzące od mostków azydkowych (dwóch typu $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$, i jednego typu $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$), dwa pochodzące od bidentnie koordynującego liganda organicznego 4,5-diazofluoren-9-onu oraz jeden od terminalnego liganda azydkowego. Wielościan koordynacyjny wokół atomów kadmu Cd(1) w $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ wyznaczają natomiast atom chloru oraz pięć atomów azotu - trzy pochodzące od mostków azydkowych (dwóch typu $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$, i jednego typu $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$), dwa pochodzące od bidentnie koordynującego liganda organicznego 4,5-diazofluoren-9-onu.

Ligand *dafone* często porównuje się do 1,10-fenantroliny. Podobnie jak 1,10-fenantrolina stanowi on układ trzech sprzężonych pierścieni aromatycznych. Środkowy pierścień benzenowy 1,10-fenantroliny jest jednak zastąpiony w *dafone* pierścieniem pięciocłonowym z grupą ketonową. Różnica w strukturze tych ligandów dotyczy również odległości pomiędzy atomami azotu, która w przypadku 1,10-fenantroliny wynosi 2,65 Å, natomiast dla liganda *dafone* jest większa i równa 2,99 Å [271, 272]. 4,5-diazofluoren-9-on może koordynować do jonu metalu w sposób symetryczny, tworząc wiązania M–N o zbliżonej długości lub w sposób asymetryczny z dwoma wyraźnie różnymi długościami wiązań M–N. Długości wiązań Cd–N_{dafone} wynoszą 2,461(5) i 2,415(2) Å dla

$[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ oraz 2,439(5) i 2,393(5) Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$, a wartości parametru $\Delta = d(\text{M}-\text{N}(1)) - d(\text{M}-\text{N}(2))$, będącego miarą asymetrii w sposobie koordynacji liganda *dafone*, są odpowiednio równe 0,046 Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i 0,046 Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$.

Długości wiązań Cd–N_{azydkowy} w czterordzeniowych związkach mieszczą się w przedziale 2,283(5)–2,327(5) Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i 2,252(5)–2,289(5) Å dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi (rozdział 2.3.1). Szczegółowe parametry strukturalne dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ zostały zestawione w tabelach zawartych w dołączonej do tego podrozdziału publikacji **P4**. Zgodnie z oczekiwaniami, długości wiązań Cd–($\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$) są większe od Cd–($\mu_{-1,1}-\text{N}_3$). W strukturach obu związków ligandy azydkowe, koordynujące zarówno w sposób $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ jak i $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$, są liniowe; kąty N–N–N nieznacznie odbiegają od 180°, wynosząc 177,7(9), 177,0(7) i 178,1(7)° dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ oraz 177,2(8), 178,7(7), 178,6(7), i 172,3(9)° dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$.

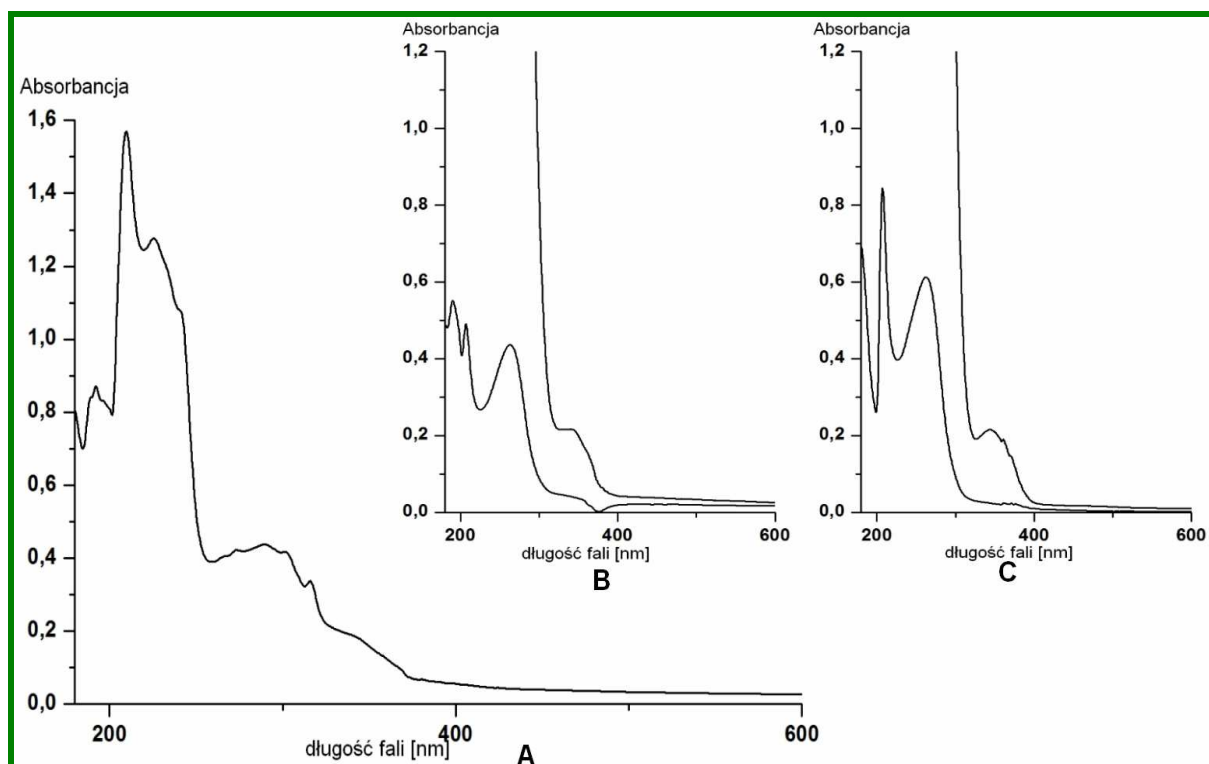
W strukturach związków $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ występują jedynie słabe wiązania wodorowe C—H•••O i C—H•••N, których szczegółową charakterystykę zestawiono w tabeli 2 zawartej w publikacji **P4**, dołączonej do tego podrozdziału.

Warto podkreślić, że otrzymane $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ są pierwszymi związkami koordynacyjnymi kadmu(II) zawierającymi jon azydkowy koordynujący w sposób $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$ i wykazującymi strukturę podwójnej otwartej kostki. Ten typ struktury obserwuje się znacznie częściej w przypadku związków koordynacyjnych miedzi(II) opartych na łączniku azydkowym [273].

Widma oscylacyjne związków $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ oraz $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ potwierdzają obecność jonów azydkowych i ligandów heterocyklicznych w sferze koordynacji. Charakterystyczne drgania rozciągające dla grupy karbonylowej liganda *dafone* występują przy liczbach falowych 1737 cm⁻¹ (zarówno w widmie IR $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ jak i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$, podczas gdy drgania rozciągające $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$ liganda organicznego pojawiają się w zakresie 1571–1590 cm⁻¹. Pasma przy liczbach falowych 2057 cm⁻¹ dla IR $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ oraz 2058 cm⁻¹ dla

$[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym mostków azydkowych koordynujących w sposób *end-to-on*. Symetryczne drgania rozciągające $\nu_s(\text{N}_3)$ są obserwowane przy liczbach falowych 1411 cm^{-1} i 1412 cm^{-1} , odpowiednio dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$.

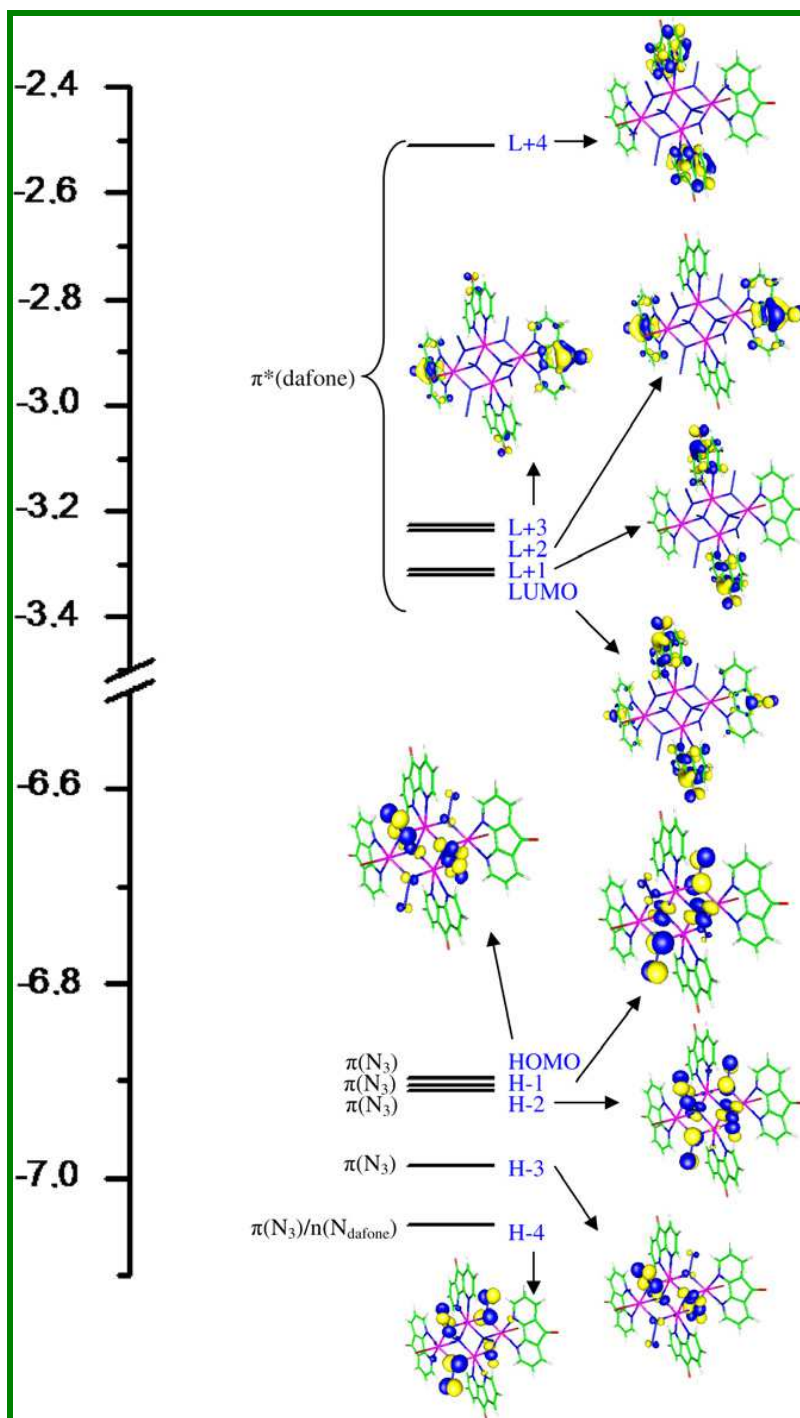
Elektronowe widma absorpcyjne wolnego liganda 4,5-diazofluoren-9-onu oraz związków $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ zarejestrowane w roztworze metanolu przedstawiono na rysunkach 74a-c.



Rysunek 74. Widma UV-Vis 4,5-diazofluoren-9-onu (a) oraz związków koordynacyjnych $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ (b) i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ (c).

Zgodnie z oczekiwaniami w widmach UV-Vis nie występują pasma odpowiadające przejściom *d-d*. Podobnie jak dla analizowanych w poprzednich rozdziałach związków, zauważa się duże podobieństwo pomiędzy widmem elektronowym wolnego liganda a widmami czterordzeniowych związków koordynacyjnych kadmu(II), co pozwala stwierdzić, że decydujący udział w pasmach absorpcyjnych $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ mają przejścia $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ w obrębie liganda heterocyklicznego. Pełniejsze zrozumienie struktury elektronowej otrzymanych kompleksów oraz określenie charakteru przejść elektronowych było możliwe dzięki przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych przy wykorzystaniu kwantowych metod funkcjonału gęstości (DFT i TD-DFT).

Energie i charakter kilku najwyższych zajętych i najniżej niezajętych orbitali molekularnych dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ przedstawiono na rysunku 75.

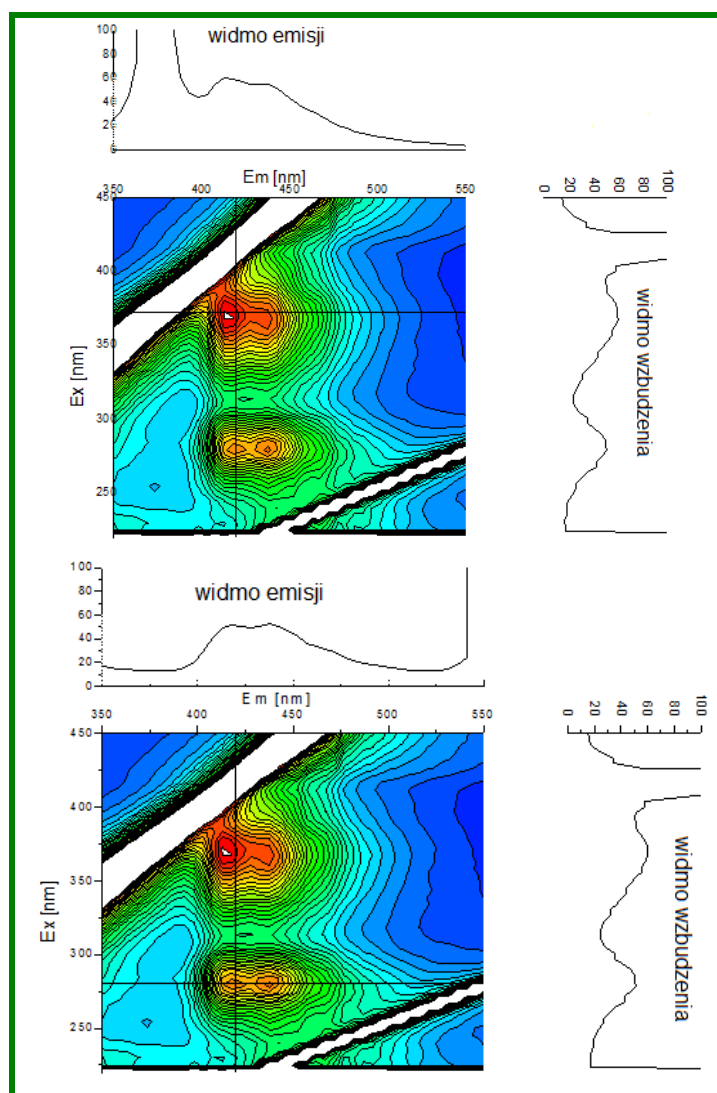


Rysunek 75. Energia i charakter kilku najwyższych zajętych i najniżej niezajętych orbitali molekularnych dla $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$.

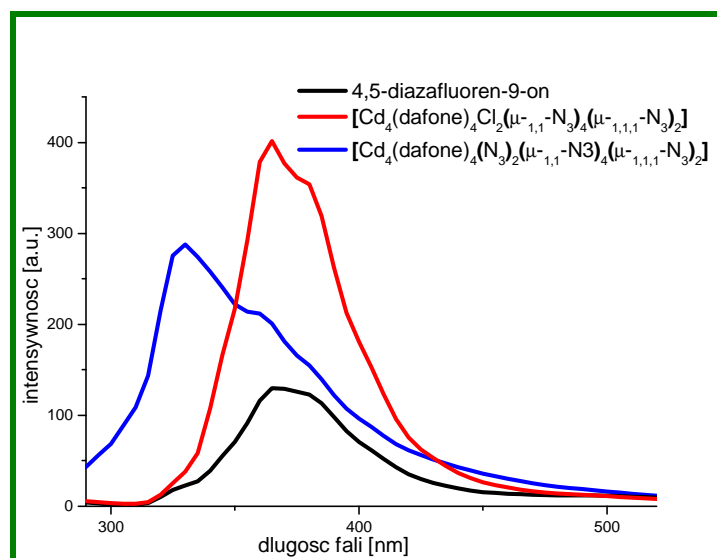
Orbitale HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 i HOMO-4 związku $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ są w głównej mierze zlokalizowane na jonach N_3^- , podczas gdy niżej energetyczne orbitale molekularne mają charakter orbitali π liganda 4,5-diazofluoren-9-onu. Dominujący wkład w orbitale LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4 wnoszą π^* -antywiążące orbitale liganda organicznego.

Widma elektronowe liganda *dafone* oraz związku $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ uzyskane na podstawie obliczeń teoretycznych pozostają w dobrej zgodności z widmem eksperymentalnym, zarówno pod względem położenia pasm jak i rozkładu natężeń (publikacja **P4**). Energie przejść elektronowych wraz z odpowiadającymi im siłami oscylatora oraz opisem charakteru przejść, uzyskane metodą TD-DFT/B3LYP zestawiono w tabelach 5 i 6 w publikacji **P4**. Zgodnie z wynikami obliczeń teoretycznych, w widmo elektronowe badanego kompleksu wkład wnoszą zarówno przejścia wewnątrzligandowe *IL* ($\pi(\text{dafone}) \rightarrow \pi^*(\text{dafone})$ i $n(\text{Ndafone}) \rightarrow \pi^*(\text{dafone})$), jak również przejścia *Ligand-Ligand Charge Transfer, LLCT* ($\pi(\text{N}_3) \rightarrow \pi^*(\text{dafone})$).

Badania właściwości emisyjnych otrzymanych związków $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ oraz liganda organicznego zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej w stanie stałym oraz w roztworze metanolu. Zarówno ligand 4,5-diazo fluoren-9-on jak i kompleks $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ wykazują bardzo słabe właściwości emisyjne w ciele stałym. Z kolei dla związku $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ zaobserwowano wyraźne maksimum fluorescencji przy wzbudzeniu falami o długościach 275 nm i 365 nm (rysunek 76). Zdecydowanie silniejsze właściwości emisyjne liganda organicznego i obydwu związków kadmu stwierdzono w roztworze metanolu. W rezultacie wzbudzenia falą o długości 270 nm związku *dafone*, $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ w roztworze metanolu wykazują maksimum emisji odpowiednio przy 365 nm (*dafone*, $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$) oraz 329 nm $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$. W porównaniu z czystym ligandem maksimum fluorescencji $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ jest wyraźnie przesunięte w kierunku wyższych energii (mniejszych długości fali). Zauważa się także wyraźny wzrost intensywności emisji $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ w porównaniu z czystym ligandem (rysunek 77).



Rysunek 76. Dwuwymiarowe widma wzbudzenia/emisji związku $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_4(\mu\text{-}_{1,1,1}\text{-N}_3)_2]$, zarejestrowane w ciele stałym.

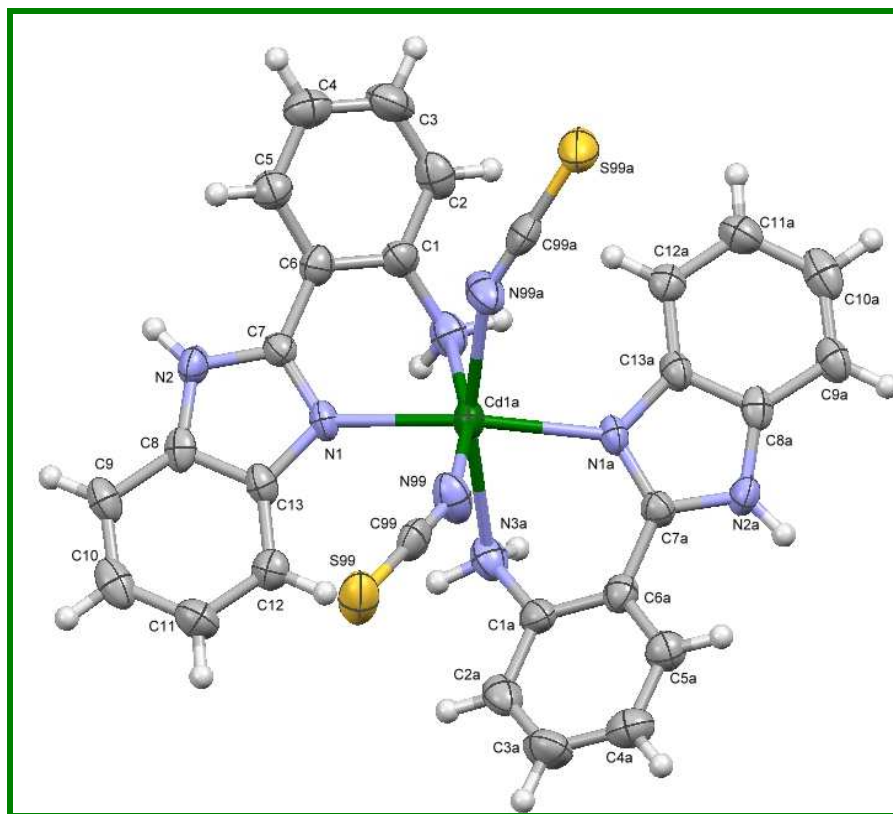


Rysunek 77. Widma emisji dla związków $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_4(\mu\text{-}_{1,1,1}\text{-N}_3)_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu\text{-}_{1,1}\text{-N}_3)_4(\mu\text{-}_{1,1,1}\text{-N}_3)_2]$ oraz liganda *dafone*, zarejestrowane w roztworze metanolu przy stężeniu 10^{-3} mol/dm^3 .

5.2.5. Związki koordynacyjne kadmu(II) z 2-(2-aminofenilo)-1H-benzimidazolem (*apbim*)

Syntezy z udziałem N-donorowego liganda 2-(2-aminofenilo)-1H-benzimidazolu (*apbim*), koordynującego w sposób bidentny chelatowy, prowadziły do otrzymania struktur o dużej różnorodności: dwóch jednowymiarowych związków kompleksowych o wzorach: $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz trzech jednowymiarowych $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ i jednego dwuwymiarowego $\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ polimerów koordynacyjnych.

Struktura molekularna kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ została przedstawiona na rysunku 78.



Rysunek 78. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$.

Otoczenie kationu metalu przyjmuje geometrię zniekształconego oktaedru. Ligandy *apbim* koordynując do jonu metalu w sposób chelatowy tworzą z atomem centralnym pięciocłonowe pierścienie, a kąt chwytu wnosi $71,80(19)^\circ$. Ligand *apbim* jako całość nie jest płaski, a kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia benzimidazolu a średnią płaszczyzną pierścienia benzenu wynosi $32,44(15)^\circ$. Ze względu na różną hybrydyzację atomów donorowych liganda *apbim* (sp^3 dla N(3) i sp^2 dla N(1) – rysunek 73) obserwuje się wyraźne różnice w długościach wiązań $\text{Cd}(1)-\text{N}(1) = 2,308(5) \text{ \AA}$ i $\text{Cd}(1)-\text{N}(3) = 2,492(8) \text{ \AA}$.

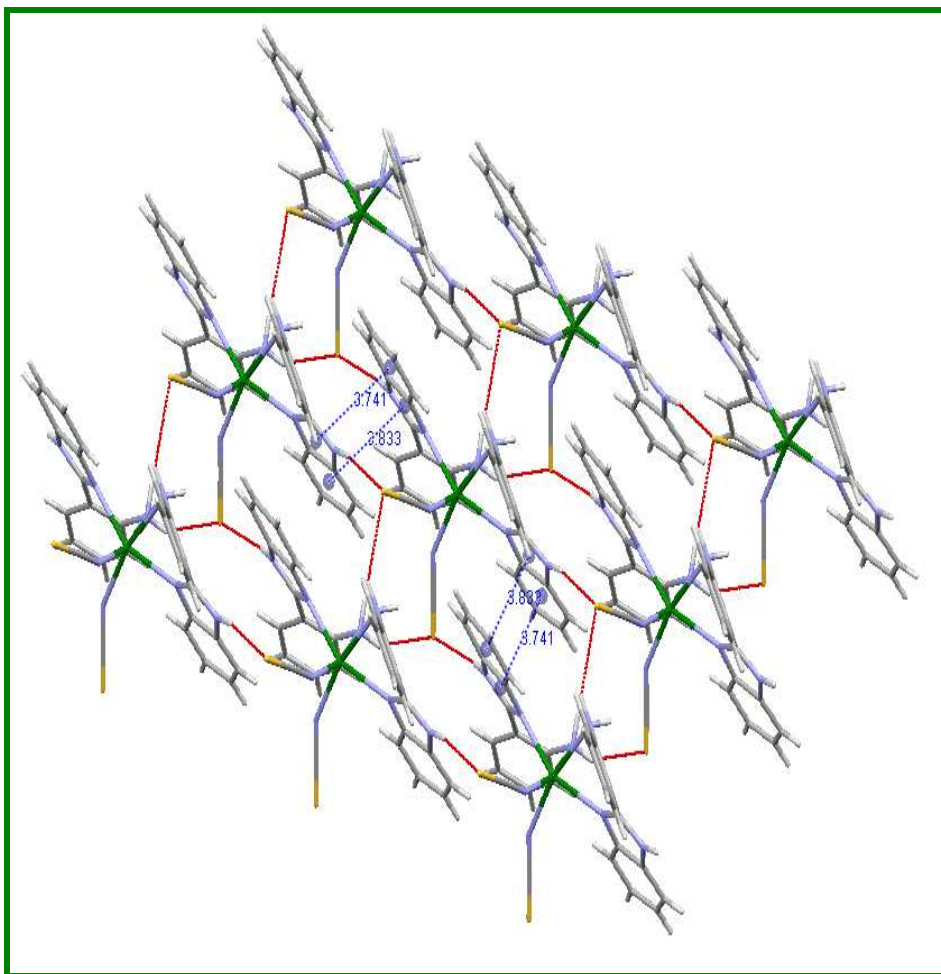
N-terminalną koordynację jonów SCN^- w $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ można łatwo wyjaśnić w oparciu o teorię miękkich i twardych kwasów i zasad wg. Pearsona. Zgodnie z tą teorią, koordynacja czterech atomów azotu pochodzących od N-donorowego liganda organicznego prowadzi do wzrostu "twardości" jonu centralnego, co z kolei sprzyja wiązaniu się jonu kadmu(II) z jonami SCN^- poprzez atom azotu, stanowiący twardą zasadę, a nie przez atom siarki będący miękką zasadą. Wartości miar kątów i długości wiązań dla omawianego związku kompleksowego zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Wartości długości wiązań i miar kątów dla związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$.

długości wiązań (Å)		miary kątów (°)	
Cd(1)–N(1)	2,308(5)	N(1)–Cd(1)–N(3)	71,80(19)
Cd(1)–N(3)	2,492(8)	N(1)–Cd(1)–N(3a)	90,09(18)
Cd(1)–N(99)	2,277(8)	N(1)–Cd(1)–N(1a)	154,0(3)
N(99)–C(99)	1,134(9)	N(99)–Cd(1)–N(1)	94,8(2)
S(99)–C(99)	1,644(7)	N(99a)–Cd(1)–N(1)	103,2(2)
		N(3a)–Cd(1)–N(3)	92,5(4)
		N(99)–Cd(1)–N(3)	166,49(18)
		N(99a)–Cd(1)–N(3)	89,2(2)
		N(99a)–Cd(1)–N(99)	92,2(4)
		C(99)–N(99)–Cd(1)	152,8(6)
		N(99)–C(99)–S(99)	177,9(7)

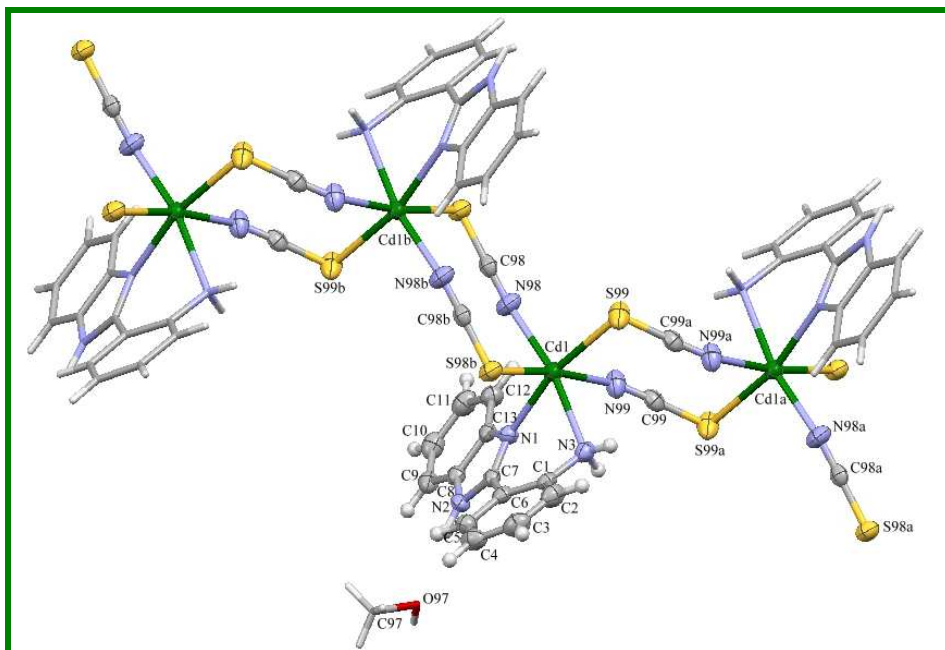
Operacje symetrii: (a): $-x+1, -y+1, z$

W strukturze związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ stwierdzono obecność silnych wiązań wodorowych $\text{N}(2)\text{—H}(2\text{A})\cdots\text{S}(99)^{\text{i}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 3,374(4)\text{Å}$, $\text{D—H}\cdots\text{A}=168,0^\circ$; (i): $1-x, 1/2-y, 1/2+z$] oraz $\text{N}(3)\text{—H}(3\text{B})\cdots\text{O}(99)^{\text{ii}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 3,604(8)\text{Å}$, $\text{D—H}\cdots\text{A}=141,0^\circ$; (ii): $1-x, 1-y, 1+z$], które wraz z oddziaływaniami $\pi\text{—}\pi$ stakingowymi, $[3,741(4)\text{ Å}$ dla $\text{Cg}(1)(\text{N}(1)\text{—C}(7)\text{—N}(2)\text{—C}(8)\text{—C}(13))\cdots\text{Cg}(5)^{\text{i}}(\text{C}(8)\text{—C}(9)\text{—C}(10)\text{—C}(11)\text{—C}(12)\text{—C}(13))$, $3,740(4)\text{Å}$ dla $\text{Cg}(1)(\text{N}(1)\text{—C}(7)\text{—N}(2)\text{—C}(8)\text{—C}(13))\cdots\text{Cg}(5)^{\text{iii}}(\text{C}(8)\text{—C}(9)\text{—C}(10)\text{—C}(11)\text{—C}(12)\text{—C}(13))$ oraz, $3,834(4)\text{ Å}$ dla $\text{Cg}(1)(\text{N}(1)\text{—C}(7)\text{—N}(2)\text{—C}(8)\text{—C}(13))\cdots\text{Cg}(5)^{\text{iii}}(\text{C}(8)\text{—C}(9)\text{—C}(10)\text{—C}(11)\text{—C}(12)\text{—C}(13))$; (iii): $1-x, 1/2-y, -1/2+z$] pomiędzy pierścieniami benzenowymi i imidazolowymi odpowiadają za utworzenie dwuwymiarowej struktury supramolekularnej, przedstawionej na rysunku 79.



Rysunek 79. Dwuwymiarowa struktura supramolekularna związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ utworzona za pomocą wiązań wodorowych i oddziaływań π - π stakingowych.

W rezultacie syntezy z wykorzystaniem soli kadmu(II), 2-(2-aminofenyl)-1H-benzimidazolu i NH_4SCN otrzymano także związek $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, w którym jednostki definiowane wzorem $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{apbim})]$ łączą się ze sobą podwójnymi mostkami tiocyjanianowymi typu *end-to-end* w jednowymiarowy polimer koordynacyjny o topologii *zyg-zag* (rysunek 80), biegnący w sieci krystalicznej równolegle do osi krystalograficznej $[001]$. W sieci krystalicznej $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ potwierdzono także obecność cząsteczek metanolu. W łańcuchu $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n$ centra metaliczne, połączone podwójnymi mostkami tiocyjanianowymi, tworzą ośmioczłonowe pierścienie $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$. Interesującym jest występowanie w strukturze związku mostków $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$ o różnych geometriach: płaskiej, w której atomy metalu rozsunęte są na odległość $6,0530(5) \text{ \AA}$ oraz mostków $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$ o konformacji krzesła, gdzie odległość między centrami metalicznymi jest krótsza i wynosi $5,9271(5) \text{ \AA}$. W łańcuchu $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n$ mostki te występują na przemian (rysunek 80).



Rysunek 80. Fragment łańcucha polimerycznego związku $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ wykazującego topologię zyg-zag.

Sferę koordynacji jonów Cd^{2+} dopełniają cząsteczki liganda *apbim*, koordynującego chelatowo poprzez atomy azotu grupy aminowej i pierścienia benzimidazolu. Podobnie jak w przypadku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, ligand *apbim* tworzy z atomem centralnym wiązania o różnej długości $\text{Cd}(1)\text{-N}(1) = 2,311(3) \text{ \AA}$; $\text{Cd}(1)\text{-N}(1) = 2,434(3) \text{ \AA}$ i wykazuje odchylenia od planarności (kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia benzimidazolu a średnią płaszczyzną pierścienia benzenu wynosi $26,81(12)^\circ$). Koordynacja chelatowa liganda *apbim* wydaje się w dużej mierze odpowiadać za topologię zyg-zag łańcucha $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n$. Analogiczne reakcje z udziałem chinazoliny zamiast 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolu prowadziły do otrzymania polimeru koordynacyjnego 1D $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu\text{-}_{1,3}\text{-SCN})_2]_n$ o topologii łańcucha prostego (rozdział 5.2.1).

Parametry strukturalne ośmioczłonowych pierścieni $\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2\text{Cd}$, zarówno płaskich ($\text{Cd}(1)\text{-N}(98) = 2,255(4) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-S}(98)^{\text{i}} = 2,8259(12) \text{ \AA}$, $\text{N}(98)\text{-C}(98)\text{-S}(98) = 178,2(4)^\circ$, $\text{Cd}(1)\text{-C}(98)\text{-N}(98) = 162,1(4)^\circ$, $\text{Cd}(1)^{\text{i}}\text{-S}(98)\text{-C}(98) = 101,47(15)^\circ$, $\text{Cd}\text{-Cd} = 6,0530(5) \text{ \AA}$, (i)=-x+1,-y+2,-z+2), jak i o konformacji krześła: ($\text{Cd}(1)\text{-N}(99) = 2,367(4) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-S}(99) = 2,6608(11) \text{ \AA}$, $\text{N}(99)\text{-C}(99)\text{-S}(99)^{\text{ii}} = 177,4(4)^\circ$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(99)\text{-C}(99) = 149,9(4)^\circ$, $\text{Cd}(1)\text{-S}(99)\text{-C}(99)^{\text{ii}} = 100,50(15)^\circ$, $\text{Cd}\text{-Cd} = 5,9271(5) \text{ \AA}$, (ii)=-x+1,-y+2,-z+1) w strukturze związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi dla analogicznych polimerów koordynacyjnych z N-donorowymi ligandami organicznymi, w tym dla $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS})_2(4\text{-ethylpyr})_2]_n$ ($\text{Cd}\text{-N} = 2,290(3) \text{ \AA}$, $\text{Cd}\text{-S} = 2,762(1) \text{ \AA}$, $\text{N}\text{-C}\text{-S} = 178,9(3)^\circ$, $\text{Cd}\text{-N}\text{-C}\text{-S} = 168,7(1)^\circ$, $\text{Cd}\text{-S}\text{-C}\text{-N} = 97,0(1)^\circ$, $\text{Cd}\text{-Cd} = 5,89(1) \text{ \AA}$) [187], oraz

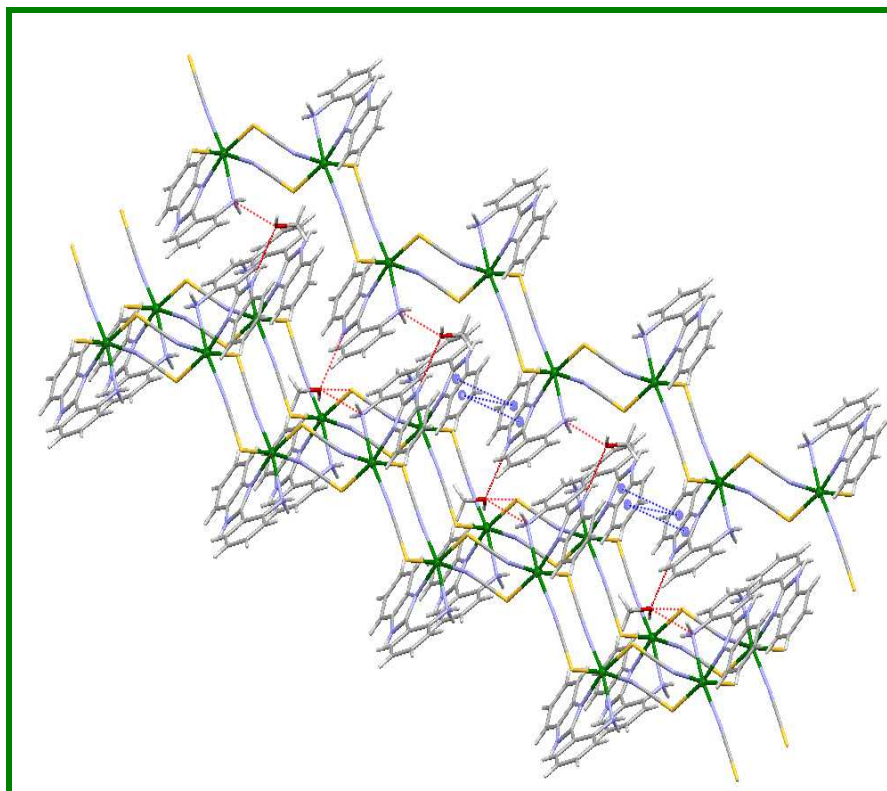
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-methan})_2]_n$ [206], ($\text{Cd-N} = 2,3142(18) \text{ \AA}$, $\text{Cd-S} = 2,7306(6) \text{ \AA}$, $\text{N-C-S} = 178,8(2)^\circ$, $\text{Cd-N-C-S} = 158,10(18)^\circ$, $\text{Cd-S-C-N} = 99,97(7)^\circ$, $\text{Cd-Cd} = 5,9127(3) \text{ \AA}$). Szczegółowe dane dotyczące długości wiązań oraz miar kątów dla omawianego związku zestawiono w tabeli 25.

W strukturze związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ łańcuchy polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n$ łączą się w trójwymiarową sieć supramolekularną poprzez wiązania wodorowe $\text{N}(2)\text{---H}(2\text{A})\cdots\text{O}(97)$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 2,911(4) \text{ \AA}$, $\text{D-H}\cdots\text{A} = 171,0^\circ$], $\text{N}(3)\text{---H}(3\text{B})\cdots\text{O}(97)^{\text{i}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 3,250(4) \text{ \AA}$, $\text{D-H}\cdots\text{A} = 142,0^\circ$; (i): $2\text{-x}, 1\text{-y}, 1\text{-z}$], $\text{O}(97)\text{---H}(97)\cdots\text{S}(98)^{\text{ii}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 3,398(3) \text{ \AA}$, $\text{D-H}\cdots\text{A} = 146,0^\circ$; (ii): $1\text{-x}, 1\text{-y}, 2\text{-z}$] i oddziaływania $\pi\text{-}\pi$ stakingowe [$3,601(2) \text{ \AA}$ dla $\text{Cg}(1)(\text{N}(1)\text{-C}(7)\text{-N}(2)\text{-C}(8)\text{-C}(13))\cdots\text{Cg}4^{\text{ii}}(\text{C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(13))$ oraz $3,799(2) \text{ \AA}$ dla $\text{Cg}4(\text{C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(13))\cdots\text{Cg}4^{\text{ii}}(\text{C}(8)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(13))$](rysunek 81).

Tabela 25. Wartości długości wiązań (\AA) i miar kątów ($^\circ$) dla związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$.

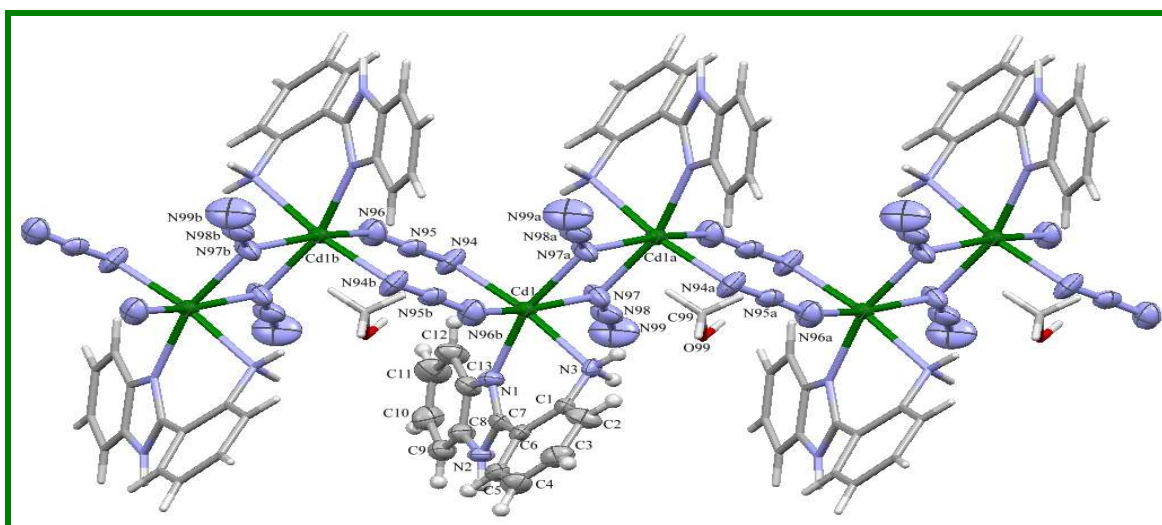
długości wiązań (\AA)		miary kątów ($^\circ$)	
$\text{Cd}(1)\text{---N}(1)$	2,311(3)	$\text{N}(1)\text{---Cd}(1)\text{---N}(3)$	73,72(11)
$\text{Cd}(1)\text{---N}(3)$	2,434(3)	$\text{N}(1)\text{---Cd}(1)\text{---N}(99)$	85,72(12)
$\text{Cd}(1)\text{---N}(99)$	2,367(4)	$\text{N}(1)\text{---Cd}(1)\text{---N}(98)$	97,65(12)
$\text{Cd}(1)\text{---N}(98)$	2,255(4)	$\text{N}(1)\text{---Cd}(1)\text{---S}(98\text{b})$	94,94(9)
$\text{Cd}(1)\text{---S}(99)$	2,6608(11)	$\text{N}(1)\text{---Cd}(1)\text{---S}(99)$	167,01(8)
$\text{Cd}(1)\text{---S}(98\text{b})$	2,8259(12)	$\text{N}(99)\text{---Cd}(1)\text{---N}(3)$	83,70(14)
$\text{C}(98)\text{---N}(98)$	1,154(5)	$\text{N}(98)\text{---Cd}(1)\text{---N}(3)$	168,72(12)
$\text{C}(98)\text{---S}(98)$	1,651(4)	$\text{N}(3)\text{---Cd}(1)\text{---S}(99)$	93,96(8)
$\text{C}(99)\text{---N}(99)$	1,149(6)	$\text{N}(3)\text{---Cd}(1)\text{---S}(98\text{b})$	84,95(9)
$\text{C}(99)\text{---S}(99\text{a})$	1,641(5)	$\text{N}(98)\text{---Cd}(1)\text{---N}(99)$	103,19(14)
		$\text{N}(98)\text{---Cd}(1)\text{---S}(99)$	95,08(10)
		$\text{N}(99)\text{---Cd}(1)\text{---S}(99)$	88,89(9)
		$\text{N}(98)\text{---Cd}(1)\text{---S}(98\text{b})$	88,66(10)
		$\text{N}(99)\text{---Cd}(1)\text{---S}(98\text{b})$	167,96(11)
		$\text{S}(99)\text{---Cd}(1)\text{---S}(98\text{b})$	87,90(4)
		$\text{N}(98)\text{---C}(98)\text{---S}(98)$	178,2(4)
		$\text{N}(99)\text{---C}(99)\text{---S}(99\text{a})$	177,4(4)
		$\text{C}(98)\text{---N}(98)\text{---Cd}(1)$	162,1(4)
		$\text{C}(99)\text{---N}(99)\text{---Cd}(1)$	149,9(4)
		$\text{C}(99\text{a})\text{---S}(99)\text{---Cd}(1)$	100,50(15)
		$\text{C}(98)\text{---S}(98)\text{---Cd}(1\text{b})$	101,47(15)

Operacje symetrii: (a): $-x+1, -y+2, -z+1$; (b): $-x+1, -y+2, -z+2$.



Rysunek 81. Trojwymiarowa struktura supramolekularna związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ utworzona za pomocą wiązań wodorowych i oddziaływań π - π stakingowych.

Strukturę łańcucha o topologii typu *zyg-zag* (rysunek 82) potwierdzono także w przypadku związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$. Sześciokoordynacyjne centra metaliczne łączą się w jednowymiarowe łańcuchy, biegnące wzdłuż osi krystalograficznej [100], za pomocą naprzemiennie występujących podwójnych mostków azydkowych typu *end-to-end* oraz *end-to-on*.



Rysunek 82. Fragment łańcucha polimerycznego związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ o topologii *zyg-zag*.

Czterocłonowe pierścienie w mostku $\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2\text{Cd}$ są płaskie, a długości wiązań i kąty w ugrupowaniu $\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2\text{Cd}$ wynoszą: $\text{Cd}(1)-\text{N}(97) = 2,319(11)\text{\AA}$, $\text{Cd}(1)-\text{N}(97)^{\text{i}} = 2,326(11)\text{\AA}$, $\text{Cd}(1)-\text{N}(97)-\text{Cd}(1)^{\text{i}} = 103,9(5)^\circ$, $\text{N}(99)-\text{N}(98)-\text{N}(97) = 177,9(17)^\circ$, $(\text{i}) = -x+1, -y+1, -z+1$. Odległości pomiędzy jonami kadmu połączonymi podwójnymi mostkami $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ wynoszą $3,661(1)\text{\AA}$. W pierścieniach ośmiocłonowych $\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2\text{Cd}$ ($\text{Cd}(1)-\text{N}(94) = 2,342(10)\text{\AA}$, $\text{Cd}(1)-\text{N}(96)^{\text{ii}} = 2,377(12)\text{\AA}$, $\text{N}(96)-\text{N}(95)-\text{N}(94) = 175,1(12)^\circ$, $\text{N}(94)-\text{Cd}(1)-\text{N}(96)^{\text{ii}} = 90,4(4)^\circ$, $(\text{ii}) = -x+2, -y+1, -z+1$), odległość między centrami metalicznymi jest większa i wynosi $5,584(1)\text{\AA}$. Wszystkie podane wartości kątów i długości wiązań dobrze korelują z danymi dla wcześniej dyskutowanych $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ i danymi literaturowymi dla analogicznych połączeń znanych z literatury (rozdział 2.3.1). Szczegółowe dane dotyczące wszystkich miar kątów i długości wiązań zestawiono w tabeli 26.

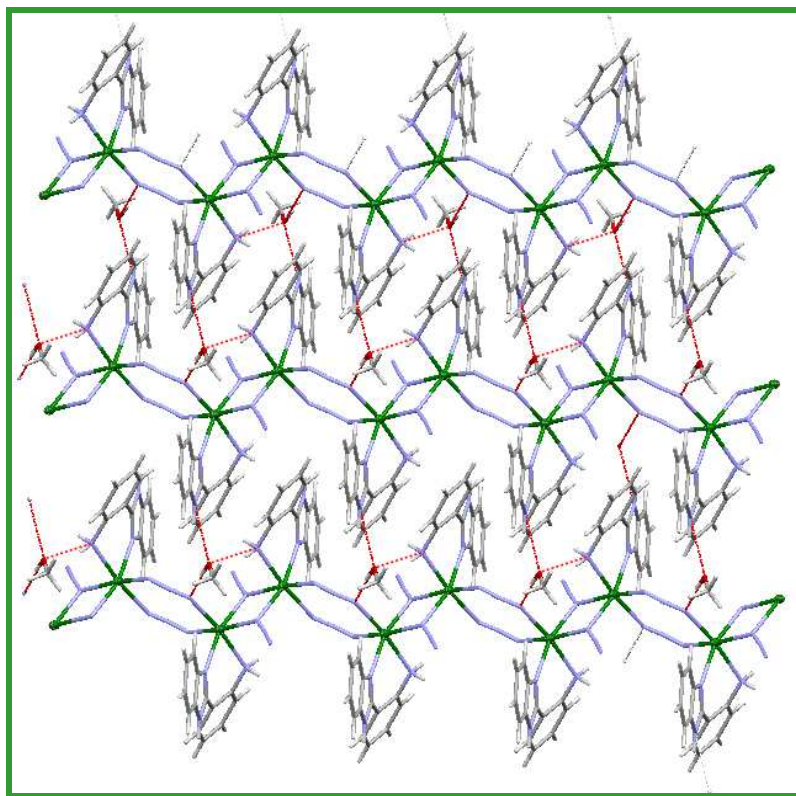
Tabela 26. Wartości długości wiązań (\AA) i miar kątów ($^\circ$) dla związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$.

długości wiązań (\AA)		miary kątów ($^\circ$)	
$\text{Cd}(1)-\text{N}(1)$	2,327(9)	$\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{N}(3)$	75,0(3)
$\text{Cd}(1)-\text{N}(3)$	2,395(9)	$\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{N}(94)$	97,1(4)
$\text{Cd}(1)-\text{N}(94)$	2,342(10)	$\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{N}(97)$	95,1(4)
$\text{Cd}(1)-\text{N}(97)$	2,319(11)	$\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{N}(97\text{a})$	164,3(4)
$\text{Cd}(1)-\text{N}(97\text{a})$	2,326(11)	$\text{N}(1)-\text{Cd}(1)-\text{N}(96\text{b})$	98,7(4)
$\text{Cd}(1)-\text{N}(96\text{b})$	2,377(12)	$\text{N}(94)-\text{Cd}(1)-\text{N}(3)$	171,5(4)
$\text{N}(94)-\text{N}(95)$	1,150(15)	$\text{N}(97)-\text{Cd}(1)-\text{N}(3)$	88,0(4)
$\text{N}(95)-\text{N}(96)$	1,147(15)	$\text{N}(97\text{a})-\text{Cd}(1)-\text{N}(3)$	91,6(4)
$\text{N}(97)-\text{N}(98)$	1,181(16)	$\text{N}(96\text{b})-\text{Cd}(1)-\text{N}(3)$	87,9(4)
$\text{N}(98)-\text{N}(99)$	1,158(17)	$\text{N}(96)-\text{Cd}(1)-\text{N}(94)$	175,1(12)
		$\text{N}(97)-\text{Cd}(1)-\text{N}(94)$	95,8(4)
		$\text{N}(97)-\text{Cd}(1)-\text{N}(97\text{a})$	76,1(5)
		$\text{N}(97\text{a})-\text{Cd}(1)-\text{N}(94)$	96,7(5)
		$\text{N}(97)-\text{Cd}(1)-\text{N}(96\text{b})$	164,0(4)
		$\text{N}(97\text{a})-\text{Cd}(1)-\text{N}(96\text{b})$	88,6(4)
		$\text{N}(94)-\text{Cd}(1)-\text{N}(96\text{b})$	90,4(4)
		$\text{N}(96)-\text{N}(95)-\text{N}(94)$	175,1(12)
		$\text{N}(99)-\text{N}(98)-\text{N}(97)$	177,9(17)
		$\text{Cd}(1)-\text{N}(97)-\text{Cd}(1\text{a})$	103,9(5)
		$\text{N}(95)-\text{N}(94)-\text{Cd}(1)$	119,8(8)
		$\text{N}(95)-\text{N}(96)-\text{Cd}(1\text{b})$	144,4(10)

Operacje symetrii: (a): $-x+1, -y+1, -z+1$; (b): $-x+2, -y+1, -z+1$

Poprzez wiązania wodorowe $\text{N}(2)-\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(99)^{\text{i}}$, $[\text{D}\cdots\text{A} = 2,827(13)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A} = 156,0^\circ$; (i): $1-x, -y, 1-z$] oraz $\text{O}(99)-\text{H}(99)\cdots\text{N}(94)^{\text{ii}}$ $[\text{D}\cdots\text{A} = 2,843(15)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A} = 155,0^\circ$; (ii): $1-x, 1-y, 1-z$] jednowymiarowe łańcuchy $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{apbim})]_n$ w strukturze

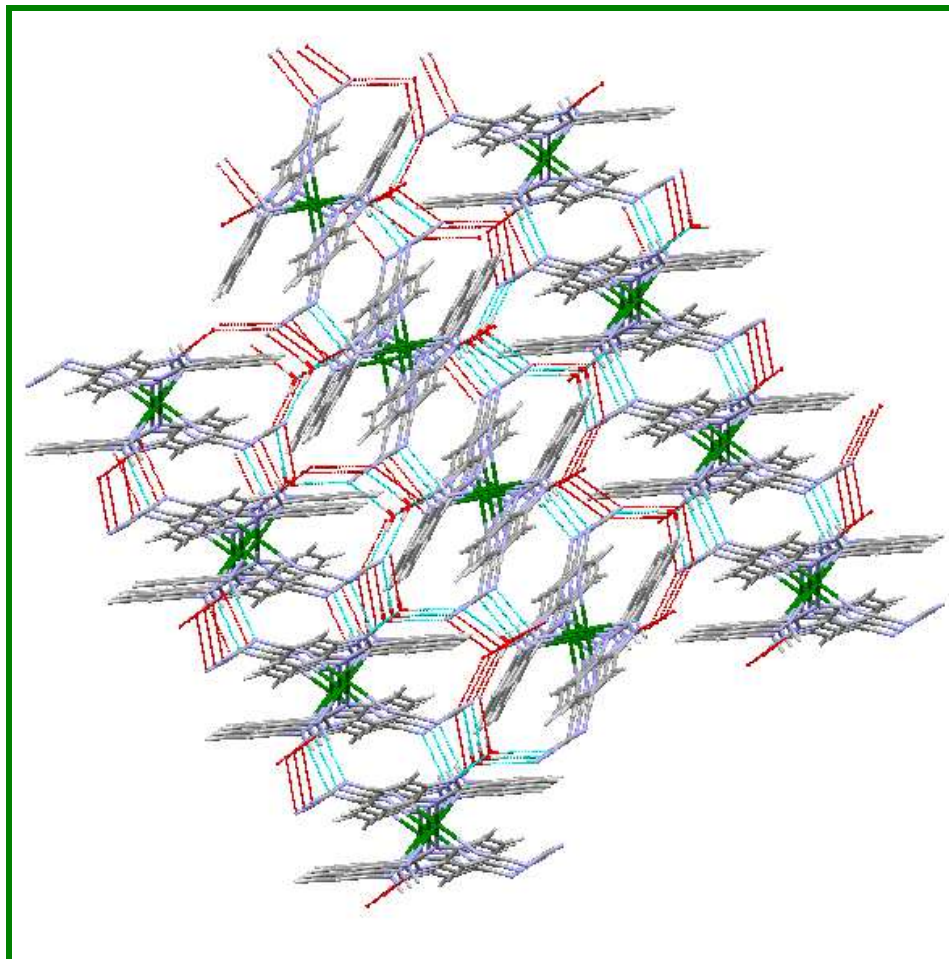
związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ łączą się w trójwymiarową sieć supramolekularną (rysunek 83).



Rysunek 83. Trójwymiarowa struktura supramolekularna związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ utworzona za pomocą wiązań wodorowych, zaznaczonych liniami przerywanymi.

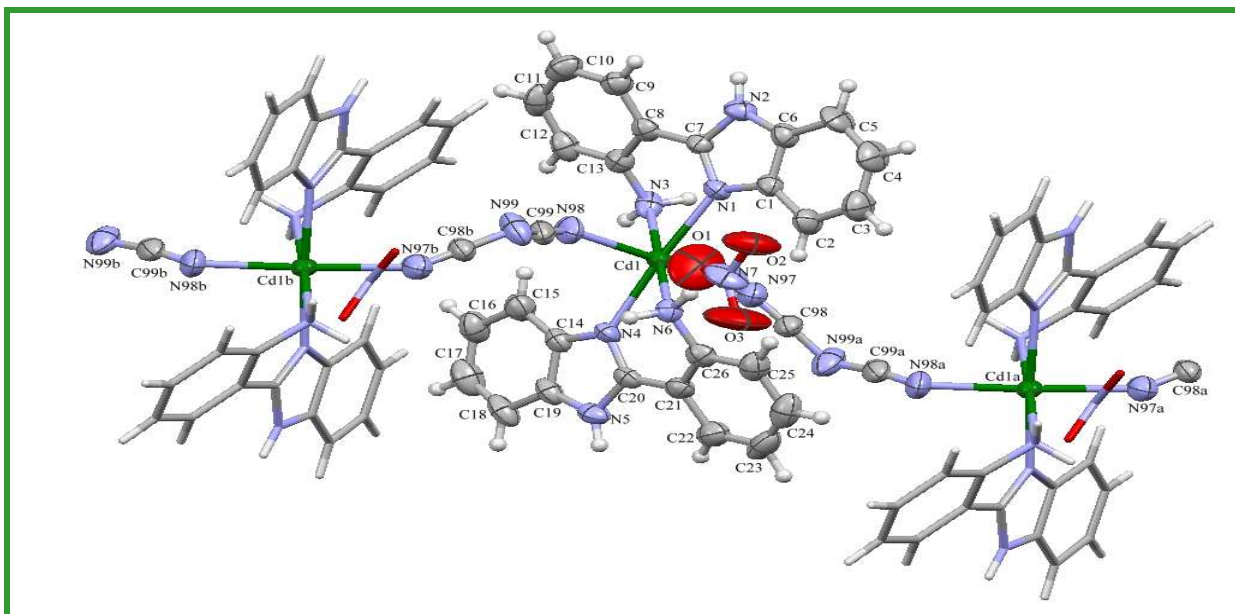
Z nieorganicznym ligandem dicyjanoamidowym otrzymano 3 związki koordynacyjne. Jednordzeniowy związek o wzorze $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wykazuje strukturę analogiczną do uprzednio opisanego kompleksu $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$. Otoczenie koordynacyjne kadmu(II) przyjmuje geometrię zniekształconego oktaedru, w sferze koordynacji znajdują się dwie cząsteczki liganda organicznego koordynujące w sposób bidentny chelatowy oraz dwie cząsteczki nieorganicznego liganda dicyjanoamidowego. Poza sferą koordynacji, w odróżnieniu od $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, znajduje się cząsteczka wody. Strukturę molekularną związku przedstawia rysunek 84.

$\text{H}(3\text{B})\cdots\text{N}(98)^{\text{ii}}$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 3,069(3)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A} = 168,00^\circ$; (ii) = $1-x, 1-y, 1-z$], $\text{O}(99)-\text{H}(99\text{A})\cdots\text{N}(97)^{\text{iii}}$ [$\text{D}\cdots\text{A}=2,897(4)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}=178,00^\circ$; (iii)= $1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$], $\text{O}(99)-\text{H}(99\text{B})\cdots\text{N}(97)^{\text{iv}}$ [$\text{D}\cdots\text{A}=3,038(4)\text{\AA}$, $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}=167,00^\circ$; (iv)= $2-x, 2-y, 1-z$] (ryunek 85).



Rysunek 85. Trojwymiarowa struktura supramolekularna związku $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ utworzona za pomocą wiązań wodorowych, które zaznaczono liniami przerywanymi.

Interesującym wydaje się porównanie struktur $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n\cdot n(\text{NO}_3)$. We wszystkich tych związkach jony kadmu są sześciokoordynacyjne i do jonu centralnego koordynują dwie cząsteczki liganda *apbim*. Prowadzenie reakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika oraz zastosowanie ‘dłuższego’ łącznika, $\text{N}(\text{CN})_2^-$ zamiast SCN^- , umożliwiło otrzymanie związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca dca})_2(\text{apbim})_2]_n\cdot n(\text{NO}_3)$ będącego polimerem koordynacyjnym (rysunek 86). Wyniki sugerują, że przy tak dużej zawadzie przestrzennej jaką wnoszą dwa niepłaskie ligandy *apbim* jon SCN^- stanowi zbyt ‘krótki’ łącznik między jonami metali by formy wielordzeniowe mogły powstać. Obecność wody, biorącej udział w tworzeniu wiązań wodorowych w $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ również wydaje się przeszkadzać tworzeniu związków wykazujących strukturę polimerów koordynacyjnych.

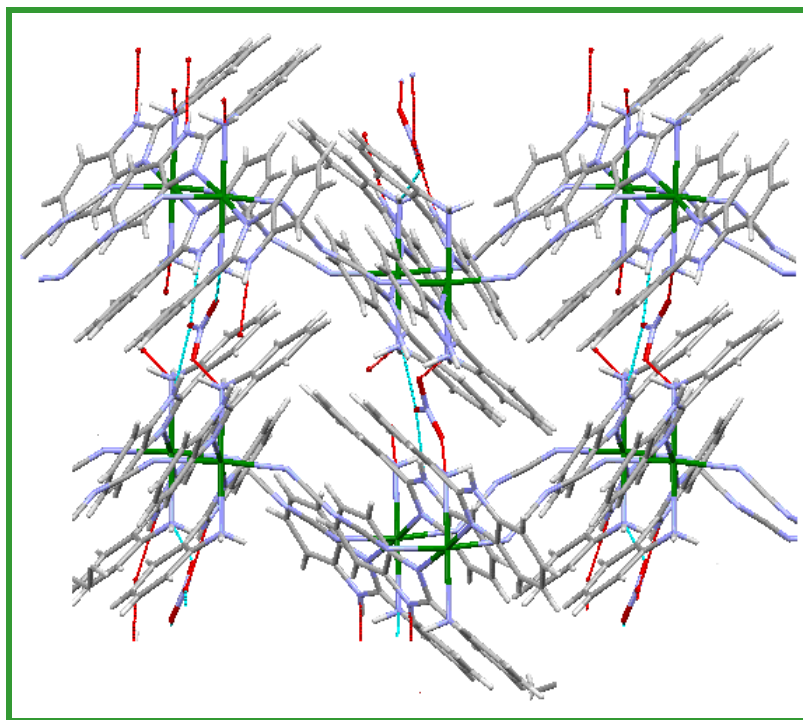


Rysunek 86. Fragment łańcucha polimerycznego związku $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ wykazującego topologię zygzak .

Badania strukturalne wykazały, że łańcuch polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n^{n+}$, w którym jony metalu łączą się ze sobą pojedynczym mostkiem $\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca}$, rozszerza się wzdłuż osi krystalograficznej [001], a jego dodatni ładunek jest zobojętniany poprzez jony NO_3^- . Parametry strukturalne mostka $\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})\text{Cd}$, $(\text{Cd}(1)\text{-N}(97))$ $\text{Cd}(1) \cdots \text{Cd}(1)^i = 8,515(2) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-C}(98)\text{-N}(97) = 148,8(4)^\circ$, $\text{C}(99)\text{-N}(99)\text{-C}(98)^{ii} = 124,0(5)^\circ$, $(i) = -x+1, -y+1, z+1/2$, $(ii) = -x+1, -y+1, z-1/2$ są zbliżone do wartości podanych dla $[\text{Cd}(\text{N},\text{N}'\text{pyrbenztriam})(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})]_n(\text{ClO}_4)_n$ [168] ($\text{Cd}\text{-N}(1) = 2,382(6) \text{ \AA}$, $\text{Cd} \cdots \text{Cd} = 8,3676(9) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(1) = 150,4(6)^\circ$, $\text{C}(1)\text{-N}(2)\text{-C}(2) = 119,8(7)^\circ$).

Analiza danych strukturalnych dotyczących związków koordynacyjnych kadmu(II) z N-heterocyklicznymi ligandami i opartych ma mostkach dicyjanoamidowych (rozdział 2.3.2) dowiodła, że struktury tego typu, jednowymiarowe polimery koordynacyjne kadmu z pojedynczym mostkiem $\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca}$, należą do rzadkości.

Wiązania wodorowe $\text{N}(2)\text{-H}(2\text{A}) \cdots \text{O}(3)^i$ [$\text{D} \cdots \text{A} = 2,836(6) \text{ \AA}$, $\text{D-H} \cdots \text{A} = 165,0$; $(i): -1/2+x, 2-y, z$], $\text{N}(3)\text{-H}(3\text{B}) \cdots \text{O}(2)^{ii}$ [$\text{D} \cdots \text{A} = 2,902(8) \text{ \AA}$, $\text{D-H} \cdots \text{A} = 144,0$; $(ii): -1/2+x, 1-y, z$], $\text{N}(5)\text{-H}(5\text{A}) \cdots \text{O}(2)^{iii}$ [$\text{D} \cdots \text{A} = 2,816(7) \text{ \AA}$, $\text{D-H} \cdots \text{A} = 164,0$; $(iii): x, -1+y, z$] pomiędzy łańcuchami polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n^{n+}$ i anionami NO_3^- odpowiadają za tworzenie trójwymiarowej sieci supramolekularnej (rysunek 87). Szczegółowe dane dotyczące długości wiązań i miar kątów zebrano w tabeli 28.



Rysunek 87. Trojwymiarowa struktura supramolekularna związku $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n(\text{NO}_3)$, utworzona za pomocą wiązań wodorowych, zaznaczonych linią przerywaną.

Tabela 28. Wartości długości wiązań [Å] i miar kątów [°] dla związku $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n(\text{NO}_3)$.

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,294(4)	N(1)–Cd(1)–N(3)	74,07(14)
Cd(1)–N(3)	2,455(5)	N(1)–Cd(1)–N(4)	176,01(17)
Cd(1)–N(4)	2,311(4)	N(1)–Cd(1)–N(6)	104,16(15)
Cd(1)–N(4)	2,427(4)	N(4)–Cd(1)–N(3)	107,59(15)
Cd(1)–N(97)	2,363(6)	N(4)–Cd(1)–N(6)	74,26(15)
Cd(1)–N(98)	2,334(6)	N(6)–Cd(1)–N(3)	177,77(19)
N(99)–C(99)	1,293(9)	N(1)–Cd(1)–N(98)	92,22(19)
C(99)–N(98)	1,156(8)	N(1)–Cd(1)–N(97)	88,99(18)
C(98)–N(97)	1,135(8)	N(97)–Cd(1)–N(3)	89,5(2)
C(98)–N(99a)	1,299(8)	N(98)–Cd(1)–N(3)	96,1(3)
N(99)–C(98b)	1,299(8)	N(4)–Cd(1)–N(97)	87,40(18)
		N(4)–Cd(1)–N(98)	91,2(2)
		N(97)–Cd(1)–N(6)	91,8(3)
		N(98)–Cd(1)–N(6)	82,6(3)
		N(98)–Cd(1)–N(97)	174,4(2)
		C(98)–N(97)–Cd(1)	148,8(4)
		C(99)–N(98)–Cd(1)	142,9(5)
		N(98)–C(99)–N(99)	171,3(7)
		N(97)–C(98)–N(99a)	173,4(7)
		C(99)–N(99)–C(98b)	124,0(5)

Operacje symetrii: (a): $-x+1, -y+1, z+1/2$; (b) = $-x+1, -y+1, z-1/2$

W reakcji azotanu kadmu(II), 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolu i $\text{NaN}(\text{CN})_2$ prowadzonej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, w stosunku stechiometrycznym 1:1:2, otrzymano także związek $[\text{Cd}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w którym do jonu centralnego

koordynuje tylko jedna cząsteczka liganda *apbim*. Niestety związek ten stanowił jedynie produkt uboczny tej reakcji i został otrzymany z bardzo małą wydajnością (ok. 2%). Związek $\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{apbim})_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ jest dwuwymiarowym polimerem koordynacyjnym o topologii plastra miodu, opisywanej symbolem Schläfiego 6^3 (rysunek 88a,b). Sześciokoordynacyjne atomy kadmu(II) połączone pojedynczymi i podwójnymi mostkami $\mu_{-1,5}\text{-dca}$, w stosunku 2:1, tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny $(10\bar{1})$, a odległość między warstwami wynosi 8,031 Å. Pojedynczy sześcioczłonowy pierścień warstwy o topologii plastra miodu tworzy sześć atomów kadmu(II) oraz 4 pojedyncze i dwa podwójne mostki $\mu_{-1,5}\text{-dca}$. Odległość między centrami metalicznymi połączonymi za pomocą tych mostków wynosi odpowiednio 8,4605(4) Å oraz 7,1689(4) Å. Długości wiązań i miary kątów dla dwuwymiarowego polimeru zestawiono w tabeli 29.

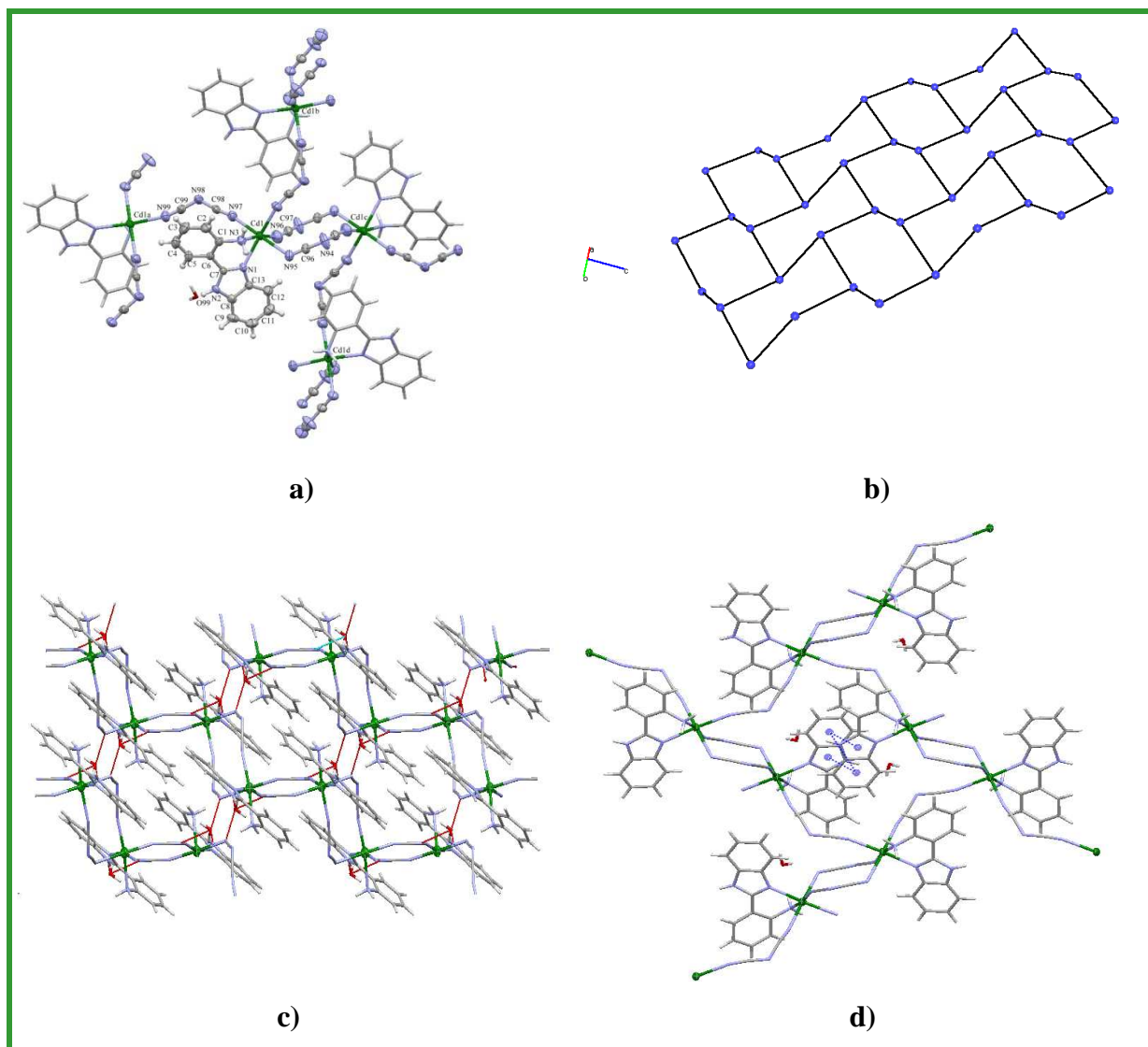
Tabela 29. Wartości długości wiązań [Å] i miar kątów [°] dla związku $\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2(\text{apbim})_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,296(3)	N(1)–Cd(1)–N(3)	74,04(10)
Cd(1)–N(3)	2,393(3)	N(96)–Cd(1)–N(1)	97,53(13)
N(99)–Cd(1a)	2,287(3)	N(99c)–Cd(1)–N(1)	163,78(13)
Cd(1)–N(99c)	2,287(3)	N(1)–Cd(1)–N(95)	85,64(10)
Cd(1)–N(97)	2,316(4)	N(1)–Cd(1)–N(97)	95,63(11)
Cd(1)–N(96)	2,255(4)	N(96)–Cd(1)–N(3)	170,75(13)
Cd(1)–N(95)	2,461(3)	N(97)–Cd(1)–N(3)	91,61(12)
N(98)–C(99)	1,296(5)	N(99c)–Cd(1)–N(3)	91,96(13)
N(99)–C(99)	1,130(5)	N(3)–Cd(1)–N(95)	87,83(11)
N(98)–C(98)	1,291(6)	N(96)–Cd(1)–N(99c)	95,79(15)
N(97)–C(98)	1,133(5)	N(96)–Cd(1)–N(97)	93,03(15)
N(96)–C(97)	1,134(5)	N(99c)–Cd(1)–N(97)	92,86(13)
N(95)–C(96)	1,147(5)	N(96)–Cd(1)–N(95)	87,73(13)
N(94)–C(96)	1,293(5)	N(99c)–Cd(1)–N(95)	85,69(12)
N(94)–C(97b)	1,292(5)	N(97)–Cd(1)–N(95)	178,42(12)
		C(97b)–N(94)–C(96)	121,9(3)
		C(98)–N(98)–C(99)	122,3(4)
		N(95)–C(96)–N(94)	174,5(4)
		N(96)–C(97)–N(94b)	170,9(4)
		N(97)–C(98)–N(98)	173,2(4)
		N(99)–C(99)–N(98)	174,6(5)
		C(96)–N(95)–Cd(1)	118,8(3)
		C(97)–N(96)–Cd(1)	156,6(4)
		C(98)–N(97)–Cd(1)	162,7(3)
		C(99)–N(99)–Cd(1a)	162,8(4)

Operacje symetrii (a): $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (b): $-x, -y+1, -z$; (c): $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

Poprzez wiązania wodorowe N(2)—H(2A)•••O(99) [$D\cdots A = 2,833(4)$ Å, $D\text{—}H\cdots A = 167,0^\circ$], N(3)—H(3A)•••O(99)ⁱ [$D\cdots A = 3,163(4)$ Å, $D\text{—}H\cdots A = 156,0^\circ$; (i): $1-x, -y, -z$], O(99)—H(99B)•••N(98)ⁱⁱ [$D\cdots A = 3,398(3)$ Å, $D\text{—}H\cdots A = 146,0^\circ$; (ii): $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$] i oddziaływania π – π stakingowe między pierścieniami benzenowymi i benzimidazolowymi

w cząsteczkach liganda organicznego [3,691(2) Å dla Cg(1)(N(1)-C(7)-N(2)-C(8)-C(13))...Cg4ⁱⁱⁱ(C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)), 3,799(2) Å dla Cg4(C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13))...Cg4ⁱⁱⁱ(C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13); (iii): -x,-y,-z] warstwy polimeru koordynacyjnego Cd(μ -_{1,5}-dca)₂(apbim)]_n łączą się w trójwymiarową strukturę supramolekularną (rysunek 88c,d).



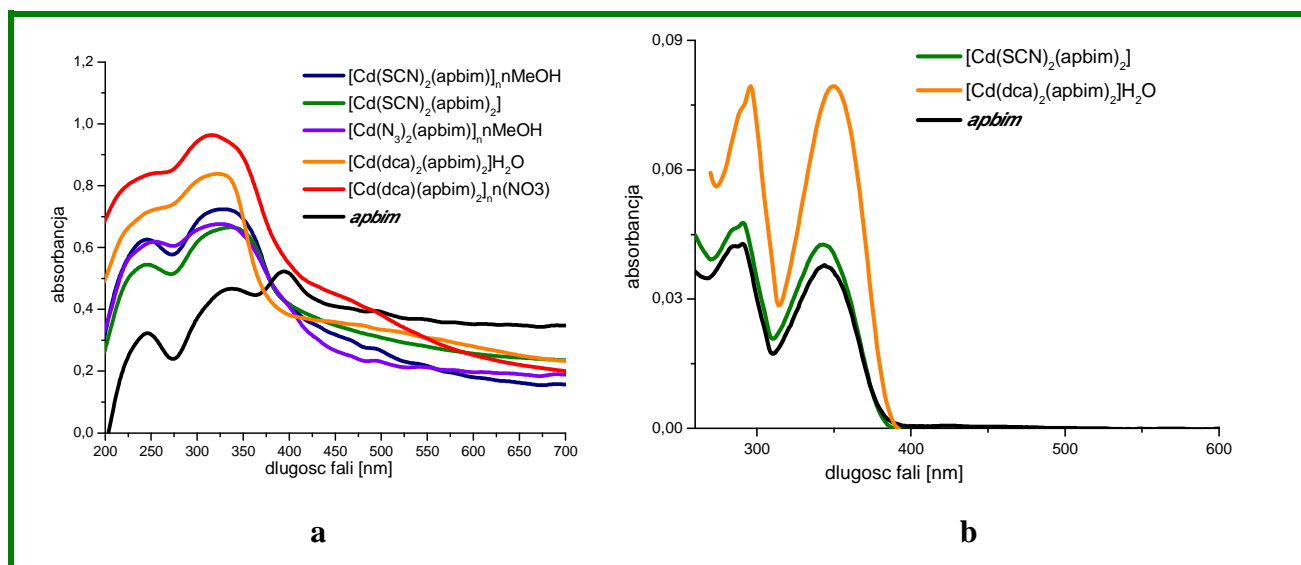
Rysunek 88. a) Fragment dwuwymiarowej sieci polimerycznej związku Cd(μ -_{1,5}-dca)₂(apbim)]_n·nH₂O, b) dwuwymiarowa sieć o topologii plastra miodu c) trójwymiarowa sieć utworzona za pomocą wiązań wodorowych. d) oddziaływania π - π stakingowe między pierścieniami benzenowymi i benzimidazolowymi w cząsteczkach liganda organicznego

Podobnie jak [Cd(μ -_{1,5}-dca)(apbim)₂]_n·n(NO₃), również i struktura związku Cd(μ -_{1,5}-dca)₂(apbim)]_n·nH₂O należy do stosunkowo rzadko spotykanych w chemii koordynacyjnej kadmu. Wyniki przeszukiwania bazy CDS (The Cambridge Structural Database, Version 5.36—z listopada 2014) wykazały jedynie jedną analogiczną strukturę

[Cd($\mu_{-1,5}$ -dca) $_2$ (phen)] $_n$ [149]. W związku tym jony kadmu łączą się poprzez podwójne i pojedyncze mostki $\mu_{-1,5}$ -dca tworząc polimer koordynacyjny 2D o topologii plastra miodu.

Widma IR związków omawianych w tym podrozdziale potwierdzają obecność w sferze koordynacji N-heterocyklicznego liganda organicznego *apbim* (pasma $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{apbi}})$ oraz $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{apbi}})$ w zakresie 1583-1522 cm^{-1}) oraz nieorganicznych jonów pseudohalogenowych (pasma $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$ przy 2101 i 2075 cm^{-1} dla [Cd(SCN) $_2$ (apbim) $_2$] i przy 2074 cm^{-1} dla [Cd($\mu_{-1,3}$ -SCN) $_2$ (apbim)] $_n$ •nMeOH, pasma $\nu(\text{N}_3)$ przy 2092 oraz 2057 cm^{-1} dla [Cd($\mu_{-1,1}$ -N $_3$)($\mu_{-1,3}$ -N $_3$)(apbim)] $_n$ •nMeOH oraz pasma $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N}_{\text{dca}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N}_{\text{dca}})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$ z maksimami przy 2271 cm^{-1} oraz 2218 cm^{-1} i 2146 cm^{-1} , dla Cd($\mu_{-1,5}$ -dca) $_2$ (apbim)] $_n$ •nH $_2$ O, 2249 cm^{-1} , 2154 cm^{-1} i 2300 cm^{-1} dla [Cd(dca) $_2$ (apbim)] $_n$ •nH $_2$ O oraz 2223 cm^{-1} , 2158 cm^{-1} i 2296 cm^{-1} dla [Cd($\mu_{-1,5}$ -dca)(apbim) $_2$] $_n$ •n(NO $_3$). Pasma absorpcyjne w zakresie 3450-3000 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym $\nu(\text{N}-\text{H})$ liganda organicznego *apbim* oraz drganiom rozciągającym $\nu(\text{O}-\text{H})$ cząsteczki rozpuszczalnika (metanolu w [Cd($\mu_{-1,3}$ -SCN) $_2$ (apbim)] $_n$ •nMeOH i [Cd($\mu_{-1,1}$ -N $_3$)($\mu_{-1,3}$ -N $_3$)(apbim)] $_n$ •nMeOH lub wody w [Cd(dca) $_2$ (apbim) $_2$]•H $_2$ O i [Cd($\mu_{-1,5}$ -dca) $_2$ (apbim)] $_n$ •nH $_2$ O).

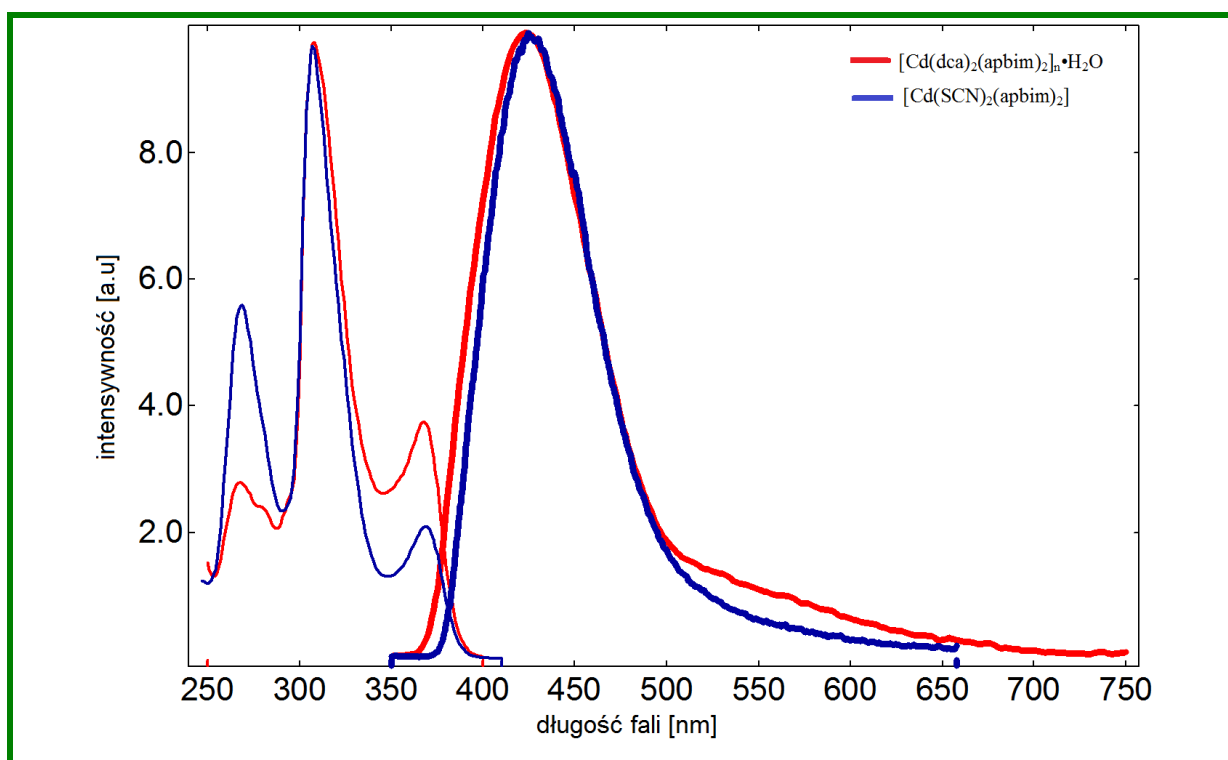
Rysunek prezentuje absorpcyjne widma elektronowe 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolu i związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających ligand *apbim*, zarejestrowanych w ciele stałym (rysunek 89a) oraz w roztworze acetonitrylu w stężeniu 10 $^{-4}$ mol/dm 3 (rysunek 89b).

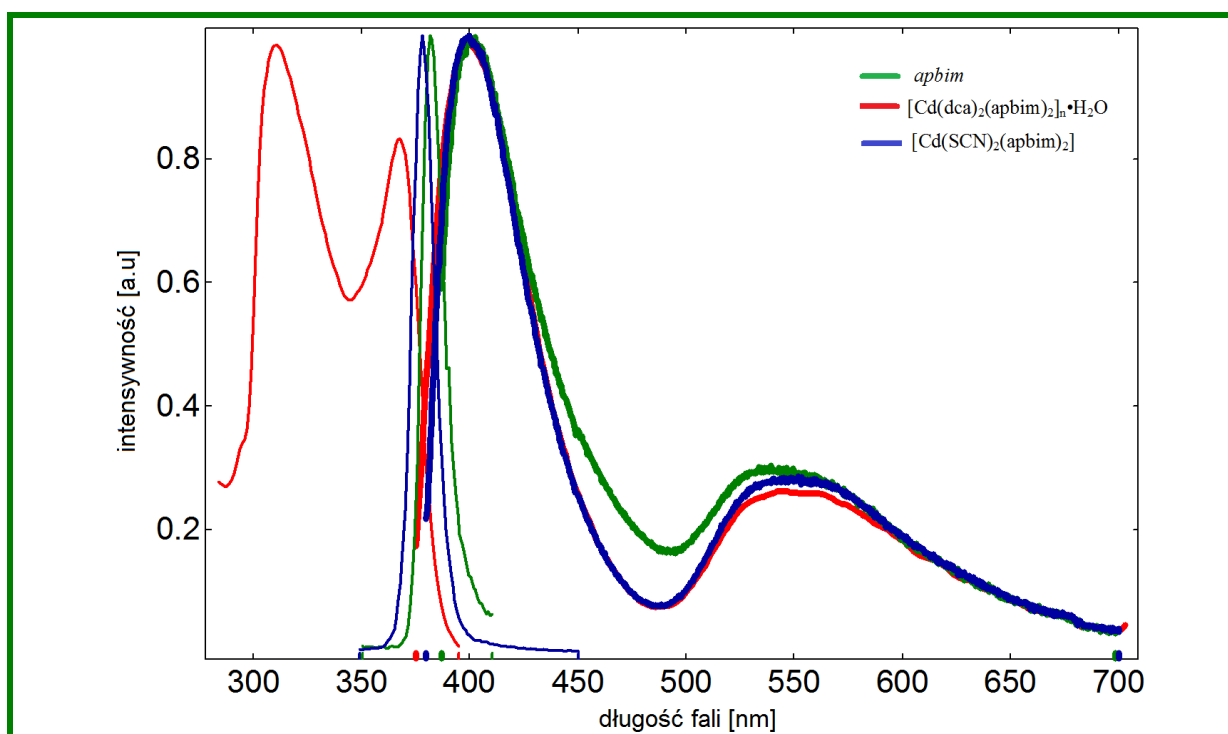


Rysunek 89. Absorpcyjne widma elektronowe 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolu i związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających ligand *apbim*, zarejestrowanych w ciele stałym (a) oraz w roztworze acetonitrylu w stężeniu 10 $^{-4}$ mol/dm 3 (b).

W widmie elektronowym czystego liganda, zarówno w ciele stałym jak i roztworze, obserwuje się pasma odpowiadające przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$. Przejściom elektronowym $n \rightarrow \pi^*$, polegającym na przeniesieniu gęstości elektronowej z orbitali niewiążących zlokalizowanych na atomach azotu liganda *apbim* na π^* -antywiążące orbitale pierścieni aromatycznych odpowiada głównie pasmo niższej energetyczne, w zakresie 400-450 nm. W przypadku związków koordynacyjnych kadmu(II) z *apbim* obserwuje się wyraźne obniżenie intensywności lub zanik tego pasma, co jest wynikiem koordynacji liganda do jonu metalu. Zauważa się także duże podobieństwo pomiędzy widmami elektronowymi związków koordynacyjnych i liganda organicznego w przedziale 380-200 nm, co wskazuje na dominujący udział przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ liganda *apbim* w widmach elektronowych badanych związków koordynacyjnych $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ i $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Szczegółowe dane dotyczące maksimów w widmach wzbudzenia i emisji oraz czasów życia dla 2-(2-aminofenylo)-1H-benzimidazolu i związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających ligand *apbim* zestawiono w tabelach 30 i 31, a rysunki 90 i 91 prezentują odpowiednio widma wzbudzenia i emisji dla tej grupy związków w ciele stałym i w roztworze acetonitrylu.





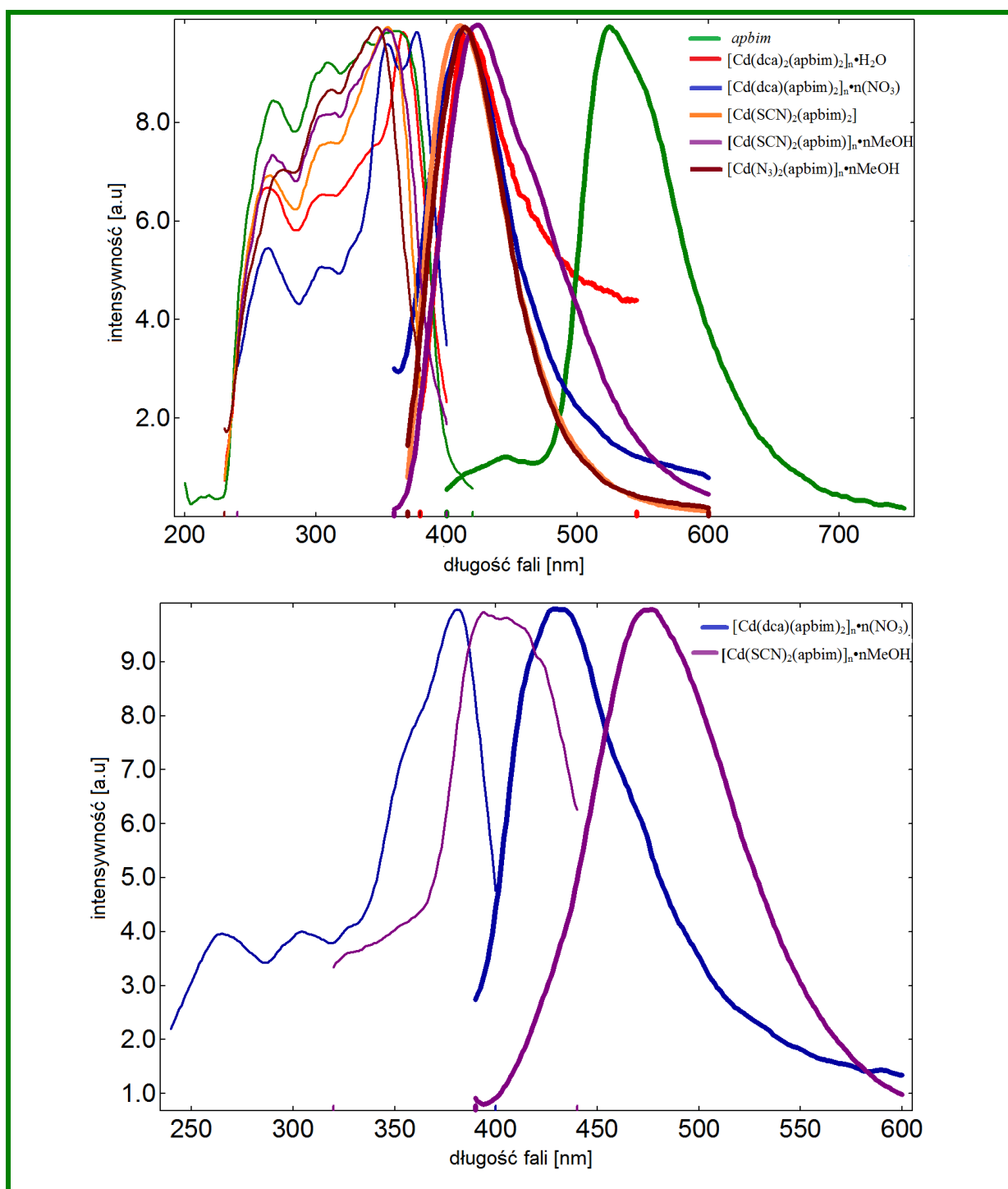
Rysunek 90. Widma wzbudzenia i emisji dla związków $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz liganda *apbim*, zarejestrowane w roztworze acetonitrylu.

Tabela 30. Szczegółowe dane dotyczące maksimów wzbudzenia i emisji oraz czasów życia w roztworze acetonitrylu dla 2-(2-aminofenyl)-1H-benzimidazolu i związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających ligand *apbim*

Ligand/związek kompleksowy	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ , ns, (weight)	χ^2
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})_n] \cdot n\text{MeOH}$	305	425	2,08 (45,27%)	1,044
			4,57 (54,73%)	
	379	400/549	0,41 (78,51%)	
$[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	312	424	0,5839 (29,53%)	1,033
			2,8429 (70,47%)	
	366	400/547	0,6472 (96,05%)	
<i>apbim</i>			3,2214 (3,95%)	1,011
	382	400/530	0,69 (100%)	

Tabela 31. Szczegółowe dane dotyczące maksimów wzbudzenia i emisji oraz czasów życia w ciele stałym dla 2-(2-aminofenyl)-1H-benzimidazolu i związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających ligand *apbim*

Ligand/związek kompleksowy	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ , ns, (weight)	χ^2
<i>apbim</i>	361	526	4,8333 (100%)	1,08
$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$	353	411	1,11 (97,3%)	0,985
			3,69 (2,7%)	
$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})_n] \cdot n\text{MeOH}$	354	424	0,71 (81,35%)	0,939
	399	475	2,01 (18,65%)	
$[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})_n] \cdot n\text{MeOH}$	345	414	0,66 (87,37%)	0,950
			3,16 (12,63%)	
$[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2] \cdot n(\text{NO}_3)$	354	412	0,65 (18,47%)	1,024
	379	431	2,52 (38,21%)	
			5,35 (43,32%)	
$[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	367	415	0,7266 (53,4%)	1,142
			4,1571 (46,6%)	



Rysunek 91. Widma wzbudzenia i emisji dla związków $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\text{dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ i $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz liganda *apbim*, zarejestrowane w ciele stałym.

W ciele stałym, przy długości fali wzbudzenia 345-367 nm związki $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ i $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ wykazują fluorescencję odpowiednio przy 411nm, 424 nm, 414 nm, 412 nm i 415 nm. W porównaniu z wolnym ligandem organicznym ($\lambda_{\text{em}} = 526 \text{ nm} / \lambda_{\text{ex}} = 361$) zauważa się wyraźne przesunięcie maksimum emisji w kierunku większych energii (efekt hipsochromowy). Dla związków

$[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ i $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ zaobserwowano także emisję przy wzbudzeniu falą o mniejszej energii ($\lambda_{\text{em}}=475\text{nm}/\lambda_{\text{ex}}=399\text{nm}$ dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ i ($\lambda_{\text{em}}=431/\lambda_{\text{ex}}=379\text{nm}$ dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$), Również i w tym przypadku maksimum emisji jest przesunięte w kierunku mniejszych długości fal w porównaniu z wolnym ligandem organicznym (tabela 30).

W roztworze acetonitrylu, przy wzbudzeniu falą o długości $\sim 380\text{ nm}$ obserwuje się duże podobieństwo widm emisyjnych wolnego liganda *apbim*, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, oraz $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, co pozwala wnioskować że za emisję w związkach kadmu(II) odpowiedzialne są przejścia wewnątrz liganda N-heterocyklicznego. Warto także podkreślić, że związek $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ wykazuje także emisję przy $\lambda_{\text{em}} = 425\text{ nm}$ (przy wzbudzeniu falą o długości 305 nm), a czasy zaniku emisji związku koordynacyjnego są dłuższe w porównaniu z wolnym ligandem (tabela 28).

Badania trwałości termicznej zostały wykonane metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w atmosferze azotu. W przypadku związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ w temperaturze około 410 K obserwowano proces uwalniania się pozostającego poza sferą koordynacji rozpuszczalnika (MeOH). W rezultacie dalszego podnoszenia temperatury obserwowano endotermiczny proces topnienia produktu pozbawionego metanolu. W przypadku związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ ten endotermiczny proces składa się z trzech nakładających się lecz rozróżnialnych etapów (krzywa DSC, tablica 2). Dla obydwu związków entalpia uwolnienia rozpuszczalnika z sieci krystalicznej i jego parowania jest podobna i wynosi około 60 kJ/mol , co dowodzi iż dla każdego ze związków proces ten przebiega analogicznie. Dobrze to koreluje z wynikami badań strukturalnych. Obywa związki są jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi. Należy także podkreślić, że obserwowany dla otrzymanych związków efekt energetyczny uwolnienia rozpuszczalnika jest dużo większy niż standardowa entalpia parowania cząsteczki metanolu (35 kJ/mol), co wskazuje na silne „związanie” tego rozpuszczalnika w sieci krystalicznej. Po osiągnięciu temperatury 650 K związki $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, i $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ ulegają gwałtownemu egzotermicznemu procesowi rozkładu, a dominującym produktem rozkładu jest węgiel pierwiastkowy, co potwierdzono za pomocą XRPD.

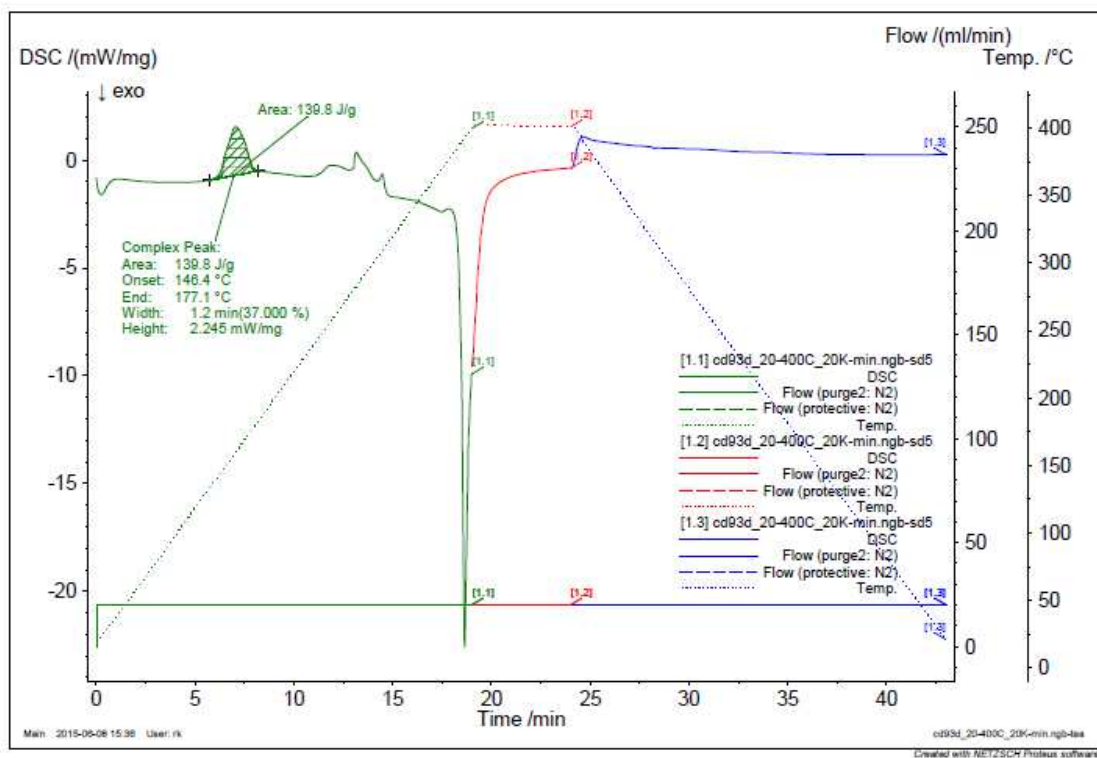
W porównaniu z przedstawionymi powyżej polimerami koordynacyjnymi $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ i $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, rozkład

termiczny $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ przebiega inaczej. Jest to spowodowane różnicami strukturalnymi, wynikającymi w głównej mierze z obecności grupy azotanowej poza sferą koordynacji. W przypadku związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$ nie obserwowano procesu topnienia poprzedzającego z reguły rozkład termiczny. Pierwszy etap procesu rozkładu jest silnie egzotermiczny (krzywa DSC, tablica 3) i zachodzi w temperaturze 526 K a jego entalpia wynosi (50,7 kJ/mol). Dalsze ogrzewanie pozwala na zaobserwowanie kolejnych etapów rozkładu i topnienia produktów pośrednich. Ostateczny rozkład rozpoczyna się w temperaturze 600 K.

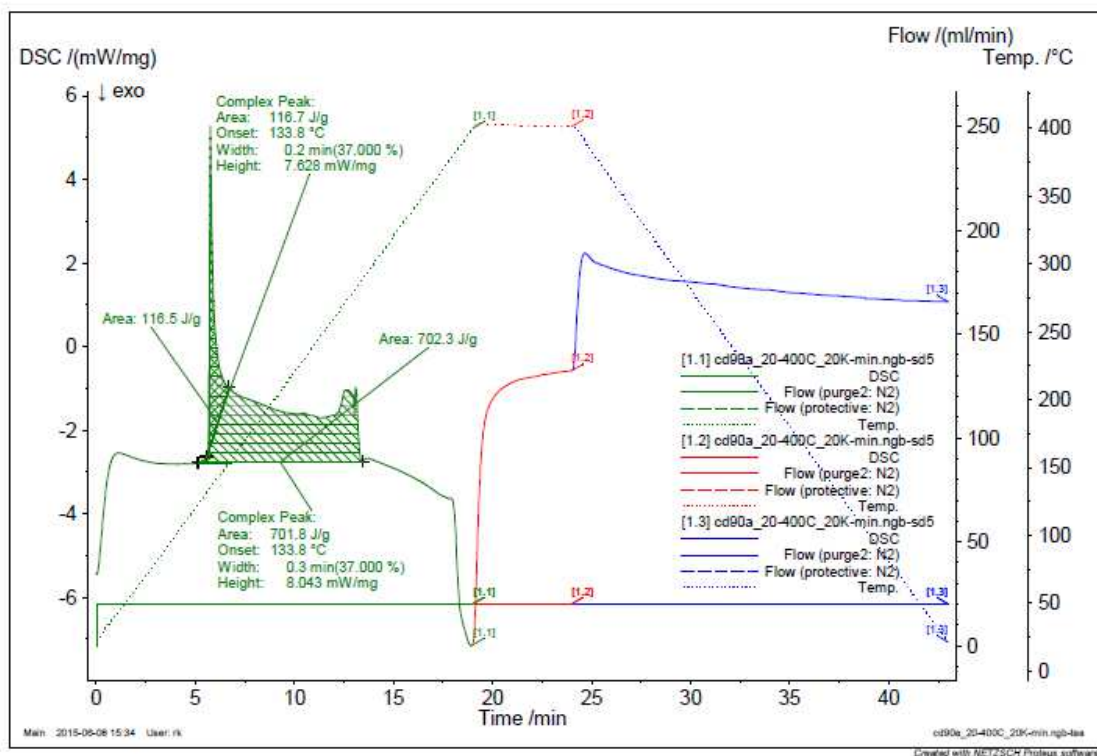
W przypadku związków $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pierwszy etap rozkładu następuje w temperaturach odpowiednio 521 i 435 K i jest procesem silnie endotermicznym, zmieniającym się w proces egzotermiczny w temperaturze, 528 K dla $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ i 464 K dla $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (krzywe DSC, tablice 4 i 5). W przypadku związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$ proces endotermiczny jest jednoetapowy, podczas gdy dla kompleksu $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ składa się z dwóch rozróżnialnych lecz nachodzących na siebie etapów, co najprawdopodobniej związane jest z obecnością cząsteczki wody poza sferą koordynacji w przypadku związku $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Po uwolnieniu cząsteczki rozpuszczalnika związek $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ulega stopieniu. Wyższa stabilność termiczna hydratu w porównaniu ze związkami zawierającymi cząsteczkę metanolu w zewnętrznej sferze koordynacji jest spowodowana prawdopodobnie wyższą temperaturą wrzenia wody jak również jej mniejszą lotnością w porównaniu z metanolem.

Dominującym produktem rozkładu związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$ i $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ jest węgiel pierwiastkowy, co potwierdzono za pomocą XRPD. Krzywe DSC, zestawiono w tablicach 1-5, kolejno dla:

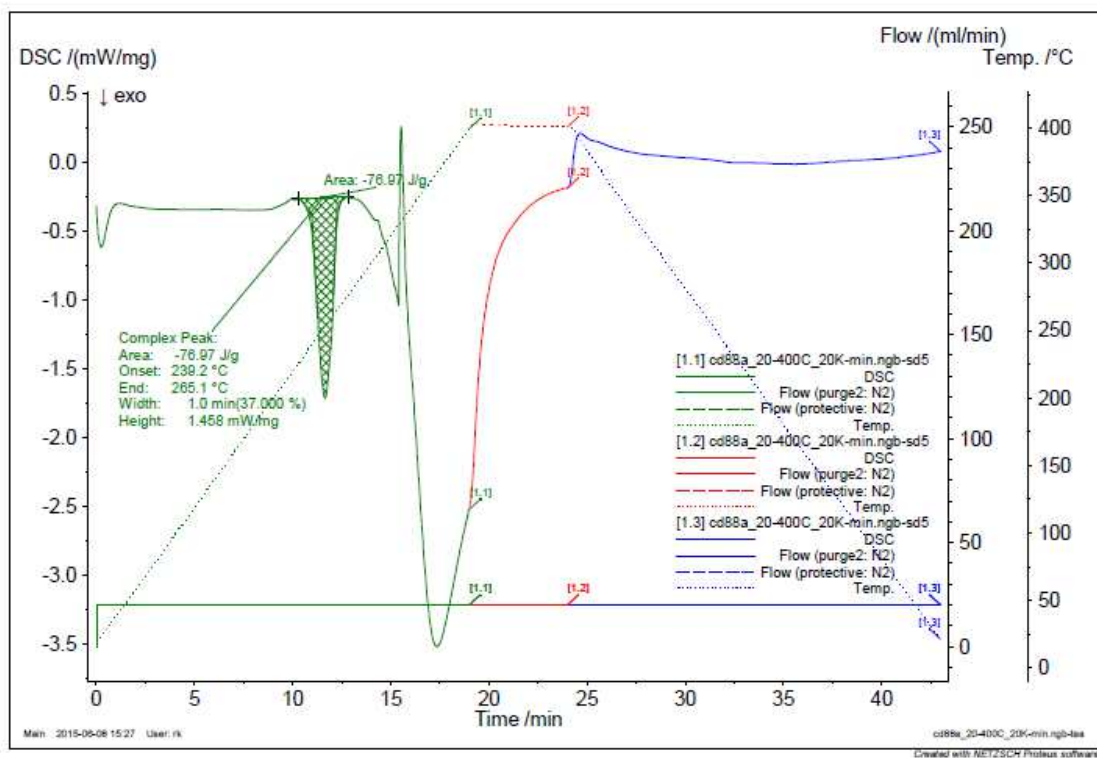
- 1) $[\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$,
- 2) $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{apbim})]_n \cdot n\text{MeOH}$
- 3) $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}\text{-dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$
- 4) $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$
- 5) $[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$



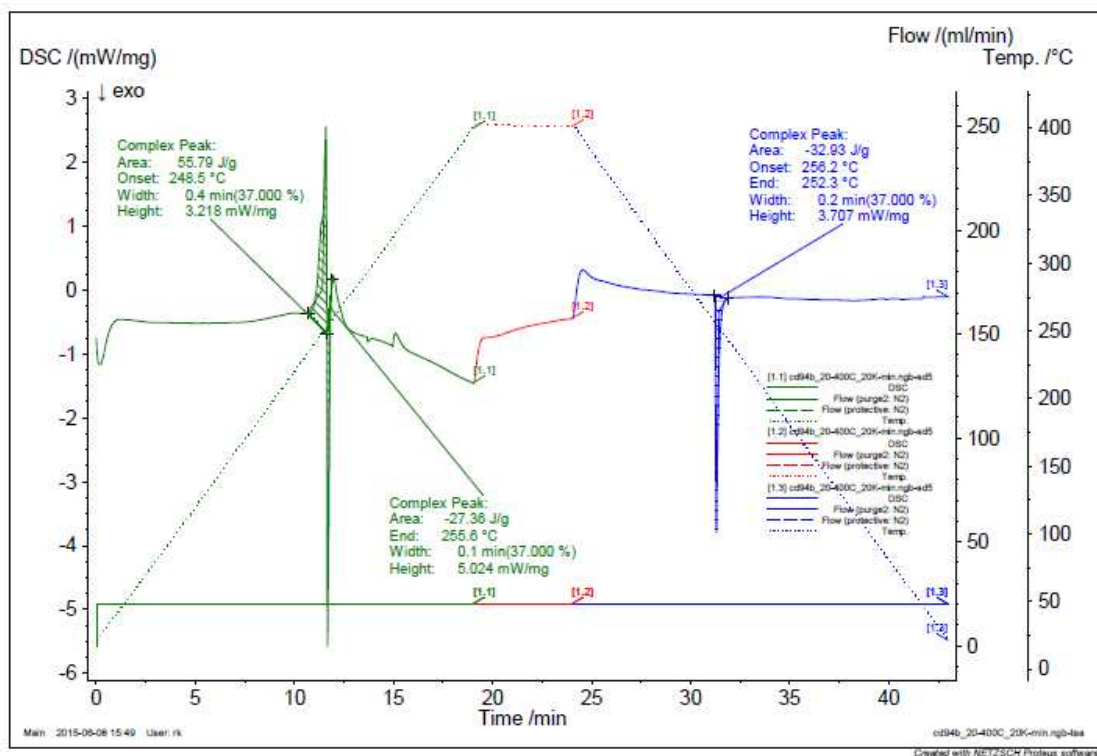
1



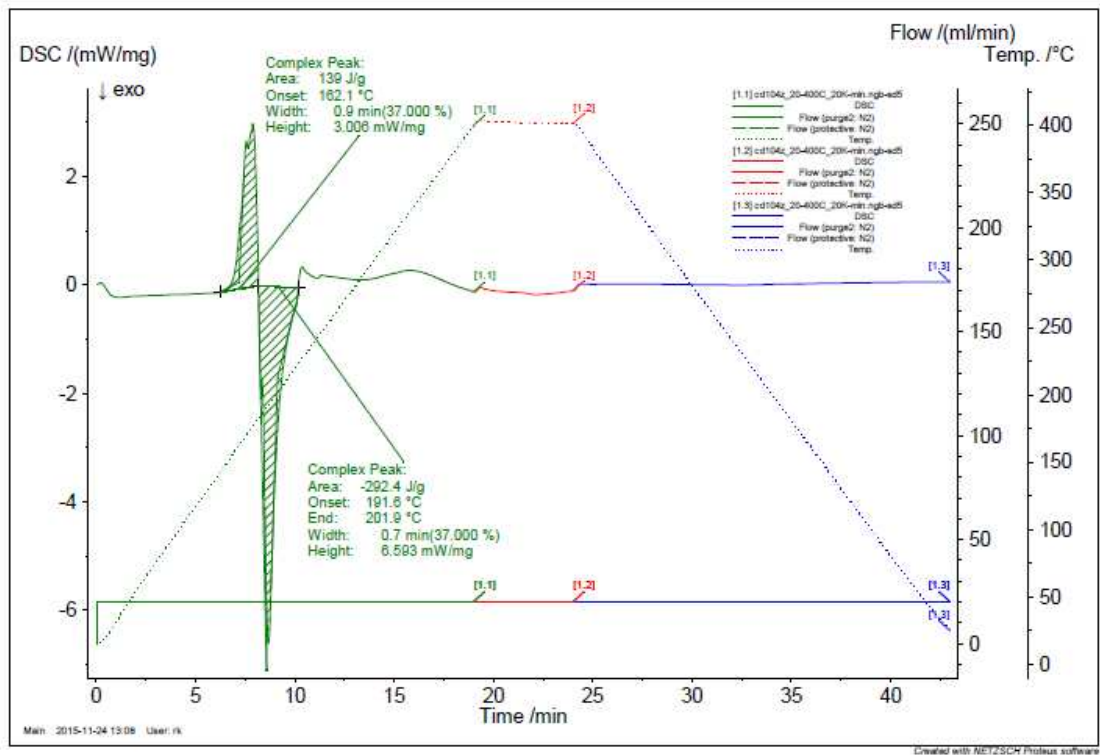
2



3



4

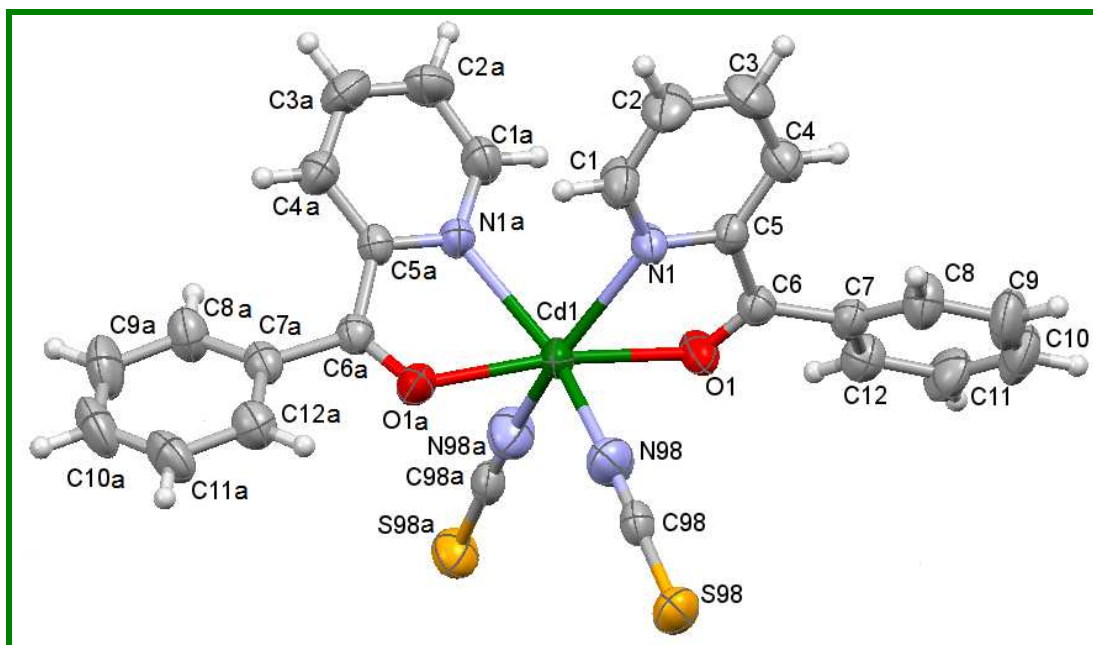


ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE KADMU(II) Z LIGANDAMI N,O-DONOROWYMI

5.2.6. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandem 2-benzoilpirydyną (*bopy*)

W rezultacie reakcji z udziałem soli kadmu(II), N,O-donorowego liganda organicznego 2-benzoilpirydyny (*bopy*) oraz nieorganicznych ligandów pseudohalogenowych otrzymano jedynie dwa związki koordynacyjne, w tym jednordzeniowy o wzorze $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ oraz polimer koordynacyjny $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2] \cdot \text{bopy}\}_n$.

Związek $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $C2/c$. Długości wiązań i miary kątów dla $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ zestawiono w tabeli 5 w publikacji **P5**, dołączonej do niniejszego podrozdziału. Wszystkie podane w tabeli wartości dobrze korelują z danymi literaturowymi dla analogicznych układów, jak również są zgodne z odpowiednimi wartościami dyskutowanymi w poprzednich podrozdziałach. W oktaedrycznym otoczeniu jonu kadmu(II) znajdują się dwa atomy azotu nieorganicznych ligandów tiocyjanianowych oraz dwa atomy azotu i dwa atomy tlenu dwóch cząsteczek 2-benzoilpirydyny. Tiocyjanianowe ligandy nieorganiczne znajdują się w pozycji *cis* względem siebie (rysunek 92).

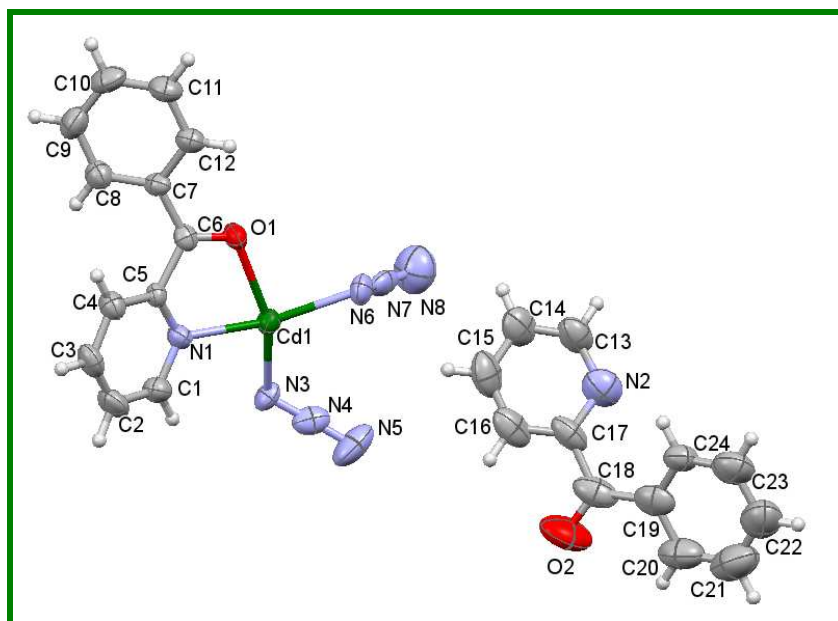


Rysunek 92. Struktura molekularna związku $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$.

Obydwie cząsteczki 2-benzoilpirydyny koordynują do centrum metalicznego w sposób chelatowy symetryczny, tworząc wiązania Cd–N (2,376(3) Å) i Cd–O (2,376(2) Å) o prawie jednakowej długości, kąt chwytu O(1)–Cd(1)–N(1) wynosi 67,98(8)°. Analiza danych

literaturowych pozwala stwierdzić, że wartości kąta chwytu 2-benzoilopirydyny w związkach koordynacyjnych metali przejściowych silnie zależą od rodzaju jonu centralnego. Najmniejsze wartości stwierdzono w przypadku związków koordynacyjnych srebra(I) z 2-benzoilopirydyną (poniżej 67°), a największe w związkach miedzi(II) (aż do 85°).

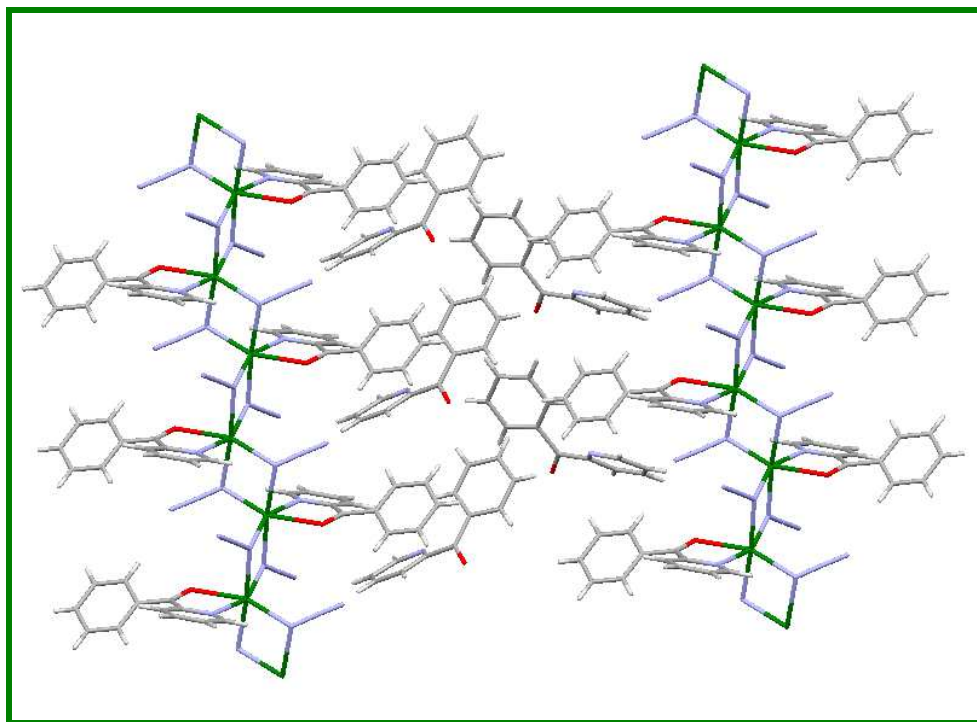
Związek $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2] \cdot \text{bopy}\}_n$, krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$, a jednostka asymetryczna zawiera atom kadmu związany z cząsteczką *bopy* i dwoma ligandami azydkowymi oraz wolną (nieskoordynowaną) cząsteczkę 2-benzoilopirydyny (rysunek 93).



Rysunek 93. Jednostka asymetryczna związku $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2] \cdot \text{bopy}\}_n$

Analiza upakowania (Mercury wersja 3.3) wykazała, że związek $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2] \cdot \text{bopy}\}_n$ jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym. Łańcuchy $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2] \cdot \text{bopy}\}_n$ wykazują topologię *zyg-zag* i biegną równoległe do osi krystalograficznej [010]. Pomiędzy łańcuchami $[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2]_n$ znajdują się cząsteczki wolnej (nieskoordynowanej) 2-benzoilopirydyny (rysunek 94).

W łańcuchu $[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2]_n$, sześciokoordynacyjne centra metaliczne połączone są poprzez podwójne mostki azydkowe $\mu_{-1,1-\text{N}_3}$, a odległości między jonami centralnymi w łańcuchu wynoszą 3,615 i 3,657 Å. Oktaedryczne otoczenie jonów kadmu(II) definiują cztery atomy azotu pochodzące od czterech mostków azydkowych $\mu_{-1,1-\text{N}_3}$ oraz atomy azotu i tlenu od bidentnego liganda organicznego *bopy*. Płaszczyzny wyznaczone przez sąsiadujące ze sobą mostki $\text{Cd}(\mu_{-1,1-\text{N}_3})_2\text{Cd}$ nachylone są względem siebie pod kątem $78,69^\circ$.



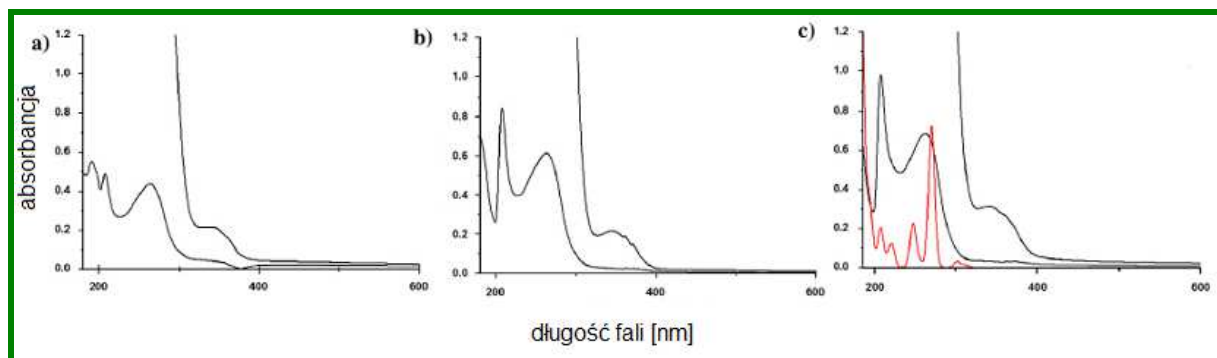
Rysunek 94. Fragment upakowania dla związku $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]\cdot\text{bopy}\}_n$.

Parametry strukturalne mostków $\text{Cd}(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2\text{Cd}$ [$\text{Cd}(1)\text{-N}(3) = 2,296(4) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(6) = 2,275(5) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(3)^{\text{i}} = 2,407(4) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(6)^{\text{ii}} = 2,430(5) \text{ \AA}$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(3)\text{-Cd}(1)^{\text{i}} = 100,45(14)^\circ$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(6)\text{-Cd}(1)^{\text{ii}} = 101,98(18)^\circ$; $\text{N}(6)\text{-N}(7)\text{-N}(8) = 174,9(7)^\circ$ i $\text{N}(5)\text{-N}(4)\text{-N}(3) = 177.8(6)^\circ$, (i) = -x, -y, -z+1; (ii): -x, -y+1, -z+1] dobrze korelują z danymi literaturowymi dla analogicznych połączeń (rozdział 2.3.1). W związku $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]\cdot\text{bopy}\}_n$, w odróżnieniu do omawianego powyżej $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$, 2-benzoylpirydyna koordynuje do jonu w sposób asymetryczny, tworząc jedno krótsze ($\text{Cd}(1)\text{-N}(1) = 2,319(4) \text{ \AA}$) i jedno dłuższe wiązanie ($\text{Cd}(1)\text{-O}(1) = 2,441(3) \text{ \AA}$). Parametr Δ , definiowany jako różnica długości wiązań $d(\text{M-N})\text{-}d(\text{M-O})$ i będący miarą asymetrii sposobu koordynacji liganda *bopy*, jest równy $0,122 \text{ \AA}$. Kąt chwytu, $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-O}(1)$ wynosi $68,65(11)^\circ$ dla $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]\cdot\text{bopy}\}_n$ i jest porównywalny do wartości potwierdzonej w przypadku $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$. Szczegółowe dane strukturalne dla $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2]\cdot\text{bopy}\}_n$ prezentuje tabela 4 w publikacji **P5**, dołączonej do niniejszego podrozdziału.

Widma IR omawianych związków potwierdzają obecność w sferze koordynacji N-heterocyklicznego liganda organicznego *bopy* (pasma $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bopy}})$ oraz $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bopy}})$ w zakresie $1630\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$) i pasma $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{bopy}})$ w zakresie $1638\text{-}1668 \text{ cm}^{-1}$) oraz obecność nieorganicznych jonów pseudohalogenowych: $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$ przy 2075 cm^{-1} dla

$[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ oraz pasma $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ przy 2062 oraz 2045cm^{-1} i $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ przy 1327 oraz 1316cm^{-1} dla $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]\bullet\text{bopy}\}_n$.

Rysunek prezentuje widma UV-Vis 2-benzoilopirydyny i związków koordynacyjnych kadmu(II) zawierających ligand *bopy*, zarejestrowanych w roztworze metanolu w stężeniu 10^{-3} oraz 10^{-5}mol/dm^3 (rysunek 95).



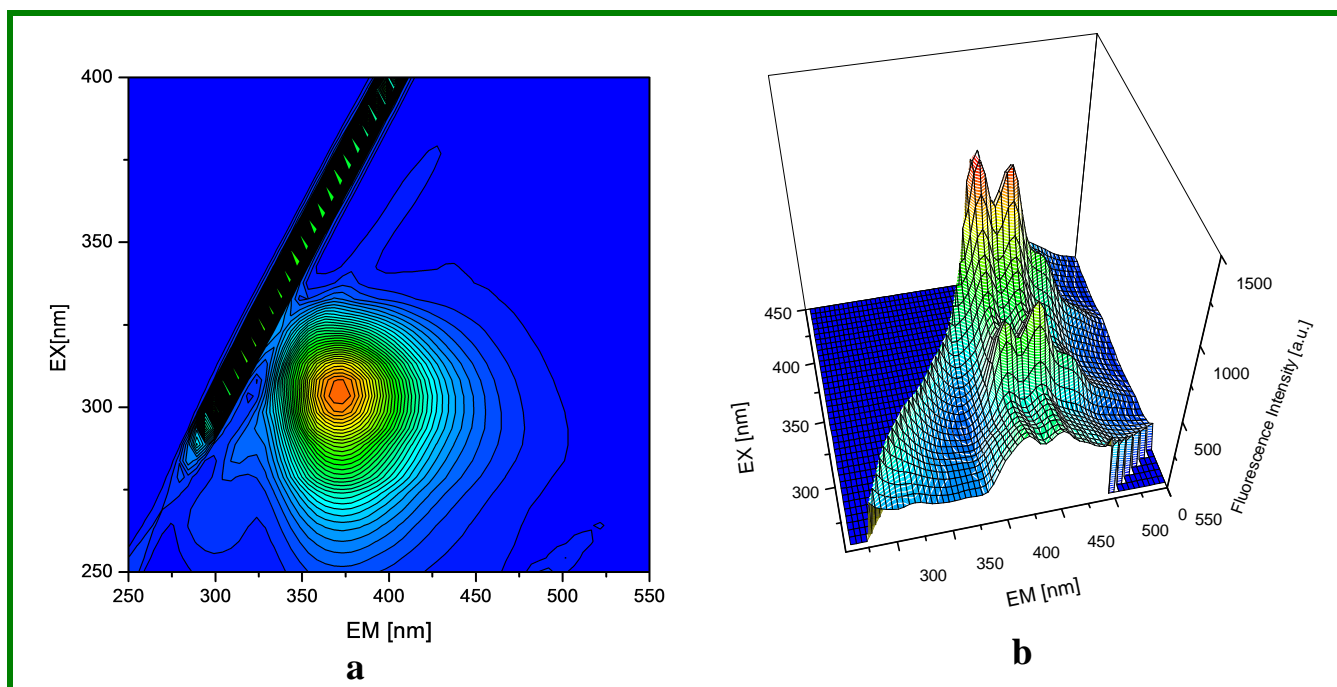
Rysunek 95. Widma UV-Vis 2-benzoilopirydyny (a) i związków koordynacyjnych, $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2]\bullet\text{bopy}\}_n$ (b) oraz $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ (c).

Podobnie jak dla analizowanych w poprzednich rozdziałach związków, zauważa się duże podobieństwo pomiędzy widmem elektronowym wolnego liganda a widmami związków koordynacyjnych kadmu. Pozwala to stwierdzić, że decydujący udział w pasmach absorpcyjnych mają przejścia $n\rightarrow\pi^*$ oraz $\pi\rightarrow\pi^*$ w obrębie liganda heterocyklicznego. Zgodnie z oczekiwaniami w widmach UV-Vis nie występują pasma odpowiadające przejściom d-d.

Dla pełniejszego zrozumienia struktury elektronowej jednordzeniowego kompleksu $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ oraz określenia charakteru przejść elektronowych przeprowadzono obliczenia teoretyczne przy wykorzystaniu kwantowych metod funkcjonału gęstości (DFT oraz TD-DFT). Uzyskane na podstawie obliczeń teoretycznych widmo elektronowe związku $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ pozostaje w dobrej zgodności z widmem eksperymentalnym, zarówno pod względem położenia pasm jak i rozkładu natężeń (rysunek 95d). Energie przejść elektronowych wraz z odpowiadającymi im siłami oscylatora oraz opisem charakteru przejść uzyskane metodą TD-DFT/B3LYP zestawiono w tabeli 6 w publikacji **P5**. Wyniki obliczeń teoretycznych pozwalają stwierdzić, że w widmo elektronowe związku $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ wkład wnoszą przejścia wewnątrz liganda (IL) $\pi(\text{bopy})\rightarrow\pi^*(\text{bopy})$, $\pi(\text{SCN})\rightarrow\pi^*(\text{SCN})$ jak również przejścia LLCT ($\pi(\text{SCN})\rightarrow\pi^*(\text{bopy})$)

Badania właściwości emisyjnych otrzymanych związków oraz liganda organicznego zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej w ciele stałym oraz w roztworze

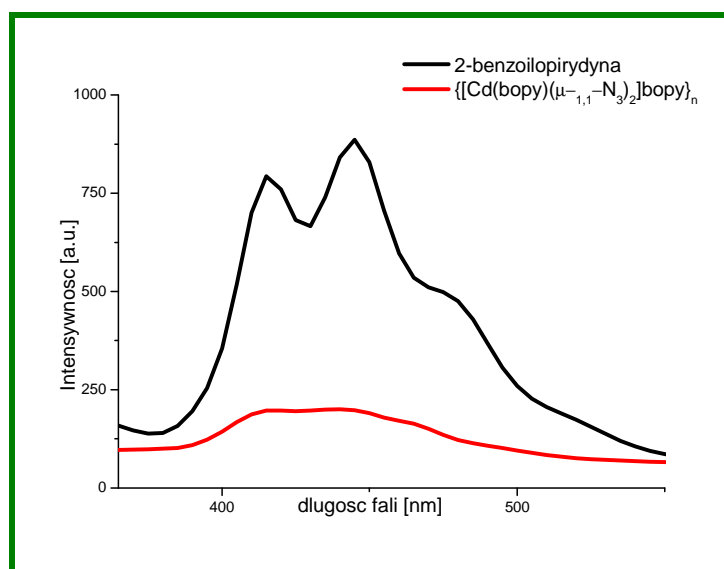
metanolu. Rysunek prezentuje dwu (96a) i trójwymiarowe (96b) widmo wzbudzenia i emisji dla 2-benzoilopirydyny, odpowiednio w roztworze metanolu (96a) i w ciele stałym (96b).



Rysunek 96. Widma wzbudzenia i emisji dla 2-benzoilopirydyny (a) widmo dwuwymiarowe zarejestrowane w roztworze metanolu, (b) widmo trójwymiarowe zarejestrowane w ciele stałym.

W ciele stałym 2-benzoilopirydyna wzbudzona falami o długości 315 nm lub 380 nm wykazuje maksima emisji przy 415 i 445 nm. W roztworze metanolu maksimum emisji 2-benzoilopirydyny znajduje się przy 370 nm dla wzbudzenia falą o długości 300 nm.

Jednordzeniowy związek koordynacyjny $[\text{Cd}(\text{bopy})_2(\text{SCN})_2]$ natomiast nie wykazuje właściwości emisyjnych w ciele stałym, podczas gdy $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2] \cdot \text{bopy}\}_n$ charakteryzuje się słabą fluorescencją w porównaniu z nieskoordynowanym ligandem organicznym. Dla wzbudzeniu falą o długości 290 nm pasmo emisyjne $\{[\text{Cd}(\text{bopy})(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2] \cdot \text{bopy}\}_n$ występuje w tym samym zakresie w jakim obserwuje się emisję dla nieskoordynowanej 2-benzoilopirydyny, przy czym charakteryzuje się wyraźnie mniejszą intensywnością (rysunek 97). Widma emisyjne związków koordynacyjnych kadmu(II) i nieskoordynowanego liganda organicznego zarejestrowane w roztworach metanolu przy wzbudzeniu falą o długości 290nm i 315nm prezentują rysunki 9 i 10 dołączonej publikacji (P5).



Rysunek 97. Widmo wzbudzenia i emisji dla liganda bopy i związku $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]bopy\}_n$, zarejestrowane w ciele stałym

Dla obu związków $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ i $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]bopy\}_n$ w roztworze metanolu przy wzbudzeniu falą o długości 290 nm obserwuje się przesunięcie maksimum emisji w kierunku wyższych energii w porównaniu z położeniem maksimum emisji dla wolnego liganda. W przypadku $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ zauważa się wzrost intensywności emisji w porównaniu z 2-benzoilopirydyną, podczas gdy $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]bopy\}_n$ wykazuje znacznie słabszą emisję niż czysty ligand. Wzrost intensywności emisji obserwowany dla $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ najprawdopodobniej jest rezultatem ‘usztynienia’ liganda *bopy* w wyniku kompleksacji, co w znacznej mierze redukuje liczbę przejść bezpromienistych.

Przy wzbudzeniu falą o długości 315 nm, pasmo emisyjne $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ występuje w tym samym zakresie w jakim obserwuje się emisję dla nieskoordynowanej 2-benzoilopirydyny, przy czym charakteryzuje się mniejszą intensywnością (Rys). Natomiast związek $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]bopy\}_n$ wykazuje bardzo słabą fluorescencję przy tym wzbudzeniu, a maksimum emisji (347 nm) przesunięte w kierunku wyższych energii w porównaniu z czystym ligandem (370 nm). Wyniki wskazują, że właściwości luminescencyjne $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ i $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]bopy\}_n$ podyktowane są w głównej mierze przejściami *LC* ($n \rightarrow \pi^*$ oraz $\pi \rightarrow \pi^*$), a różnice w intensywnościach pasm emisji mogą wynikać ze struktury związków koordynacyjnych.

5.2.7. Związki koordynacyjne kadmu(II) z ligandem 2,2'-dipirydyloketonem (py₂CO)

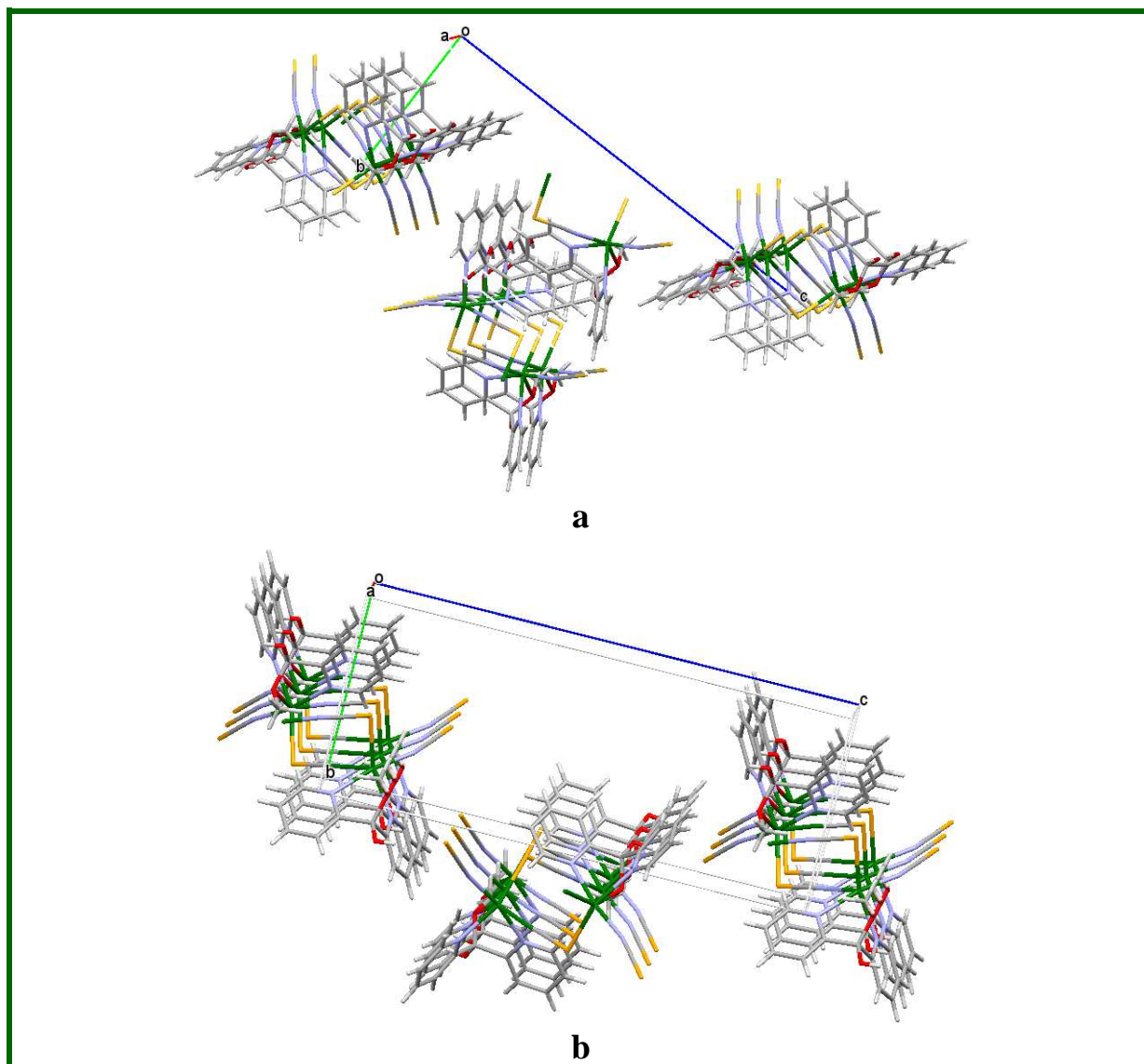
Niniejszy rozdział prezentuje wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych dla związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, otrzymanych w reakcjach z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 2,2'-dipirydyloketonu i jonów pseudohalogenowych SCN^- i N_3^- . Analogiczne syntezы z zastosowaniem jonów $\text{N}(\text{CN})_2^-$ zakończyły niepowodzeniem. Pod względem strukturalnym jest to bardzo zróżnicowana grupa.

Związek $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ krystalizuje w układzie rombowym, w chiralnej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. W tym przypadku badania rentgenostrukturalne zostały przeprowadzone dla 8 losowo wybranych kryształów z próbki. W przypadku wszystkich zmierzonych struktur parametr Flacka był bliski zero (tabela 32). Analiza danych rentgenostrukturalnych wskazuje na obecność w próbce tylko jednej formy enancjomorficznej (rysunek 98).

Tabela 32. Dane krystalograficzne dla 8 losowo wybranych kryształów związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$

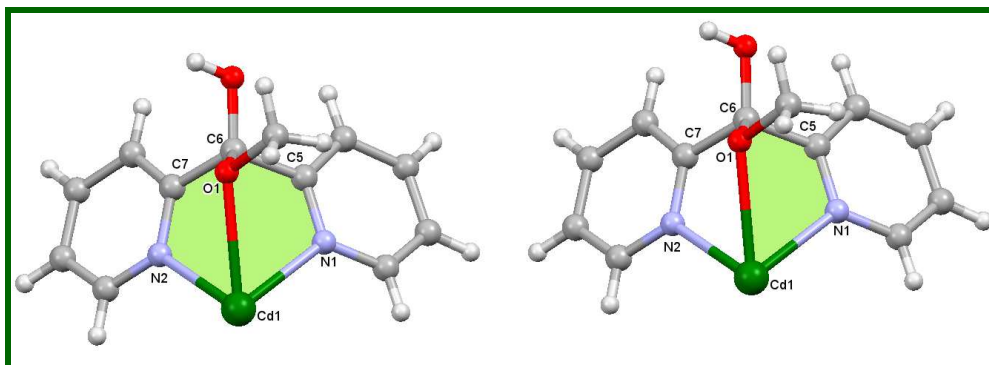
	1a	1b	1c	1d
Wzór sumaryczny	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$
Masa [g]	444,80	444,80	444,80	444,80
Temperatura [K]	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)
Długość fali[Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	ortorombowy	ortorombowy	ortorombowy	ortorombowy
Grupa przestrzenna	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Wymiary komórki [Å, °]	a = 8,5332(4)	a = 8,5164(6)	a = 8,5169(6)	a = 8,5034(5)
	b = 8,9171(5)	b = 8,9025(8)	b = 8,9151(6)	b = 8,9150(6)
	c = 22,3027(12)	c = 22,273(2)	c = 22,2586(19)	c = 22,2783(15)
Objętość komórki [Å³]	1697,05(15)	1688,7(2)	1690,1(2)	1688,86(19)
Z	4	4	4	4
Refleksy zebrane	5441	5305	5508	5549
Refleksy niezależne	2971 ($R_{\text{int}}=0,0325$)	2861 ($R_{\text{int}}=0,0363$)	2862 ($R_{\text{int}}=0,0366$)	2968 ($R_{\text{int}}=0,0335$)
R [$I>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0341$ $wR_2 = 0,0899$	$R_1 = 0,0368$ $wR_2 = 0,0797$	$R_1 = 0,0391$ $wR_2 = 0,0711$	$R_1 = 0,0305$ $wR_2 = 0,0613$
Parametr Flacka	-0,01(5)	-0,03(4)	0,06(6)	-0,06(3)
	1e	1f	1g	1
Wzór sumaryczny	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cd N}_4\text{O}_2\text{S}_2$
Masa [g]	444,80	444,80	444,80	444,80
Temperatura [K]	298,0(2)	298,0(2)	298,0(2)	293,0(2)
Długość fali[Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	ortorombowy	ortorombowy	ortorombowy	ortorombowy
Grupa przestrzenna	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$

Wymiary komórki [\AA, $^\circ$]	$a = 8,5096(4)$	$a = 8,5129(5)$	$a = 8,4889(11)$	$a = 8,5167(4)$
	$b = 8,9114(4)$	$b = 8,9041(6)$	$b = 8,8830(12)$	$b = 8,9163(4)$
	$c = 22,2113(10)$	$c = 22,2571(16)$	$c = 22,185(3)$	$c = 22,2579(10)$
Objętość komórki [\AA^3]	1684,35(13)	1687,1(2)	1672,9(4)	1690,22(13)
Z	4	4	4	4
Refleksy zebrane	8516	9085	5771	5938
Refleksy niezależne	2977 ($R_{\text{int}} = 0,0325$)	2986 ($R_{\text{int}} = 0,0360$)	2921 ($R_{\text{int}} = 0,0405$)	2951 ($R_{\text{int}} = 0,0289$)
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0268$ $wR_2 = 0,0486$	$R_1 = 0,0312$ $wR_2 = 0,0729$	$R_1 = 0,0418$ $wR_2 = 0,1011$	$R_1 = 0,0284$ $wR_2 = 0,0592$
Parametr Flacka	-0,02(2)	0,01(4)	0,00(5)	-0,03(3)



Rysunek 98. Upakowanie w sieci krystalicznej dla kryształów 1 i 1a

Związek $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym. Centra metaliczne połączone są ze sobą za pomocą pojedynczych mostków tiocyjanianowych (rysunek 99), tworząc łańcuch o strukturze helikalnej - w formie lewoskrętnej helisy, której oś jest zgodna z kierunkiem osi śrubowej



Rysunek 100. Pierścienie 6-cio- (a) i 5-ciocłonowe (b) utworzone w wyniku koordynacji $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ do atomu metalu

Utworzone pięciocłonowe pierścienie są nieplanarne i przyjmują konformację koperty. W pierścieniach $\text{Cd}(1)\text{--N}(1)\text{--C}(5)\text{--C}(6)\text{--O}(1)$ i $\text{Cd}(1)\text{--N}(2)\text{--C}(7)\text{--C}(6)\text{--O}(1)$ odległość atomu tlenu O(1) od średniej płaszczyzny wyznaczonej przez cztery pozostałe atomy wynosi odpowiednio 0,986(5) Å i 1,022(4) Å. Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami wyznaczonymi odpowiednio przez atomy $\text{Cd}(1)\text{--N}(1)\text{--C}(5)\text{--C}(6)$ oraz $\text{Cd}(1)\text{--N}(2)\text{--C}(7)\text{--C}(6)$ wynosi 61,17(16)°. Pierścień sześciocłonowy $\text{Cd}(1)\text{--N}(1)\text{--C}(5)\text{--C}(6)\text{--C}(7)\text{--N}(2)$ jest również nieplanarny i przybiera konformację łódki, w której atomy Cd(1) oraz C(6) znajdują się odpowiednio w odległości 0,964(6) Å oraz 0,791(6) Å ponad średnią płaszczyznę definiowaną przez atomy N(1), N(2), C(5) i C(7). Pierścienie pirydyny liganda $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ są płaskie i nachylone względem siebie pod kątem 67,76(15)°.

Ligand $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ koordynując do atomu centralnego tworzy dwa krótkie wiązania $\text{Cd}\text{--N}$ (2,322(3) i 2,402(3) Å) oraz jedno długie wiązanie $\text{Cd}\text{--O}$ (2,603(3) Å), co wskazuje na znacznie silniejsze właściwości donorowe atomów azotu w porównaniu z atomem tlenu liganda $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$. Podobny trend potwierdzono w przypadku związku $[\text{Cd}_2\text{I}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})(\text{OH})_2\}]$ ($\text{Cd}\text{--N}$: 2,381(3) i 2,371(3) Å; $\text{Cd}\text{--O}$: 2,633(2) Å), w którym ligand organiczny również koordynuje tridentnie [274].

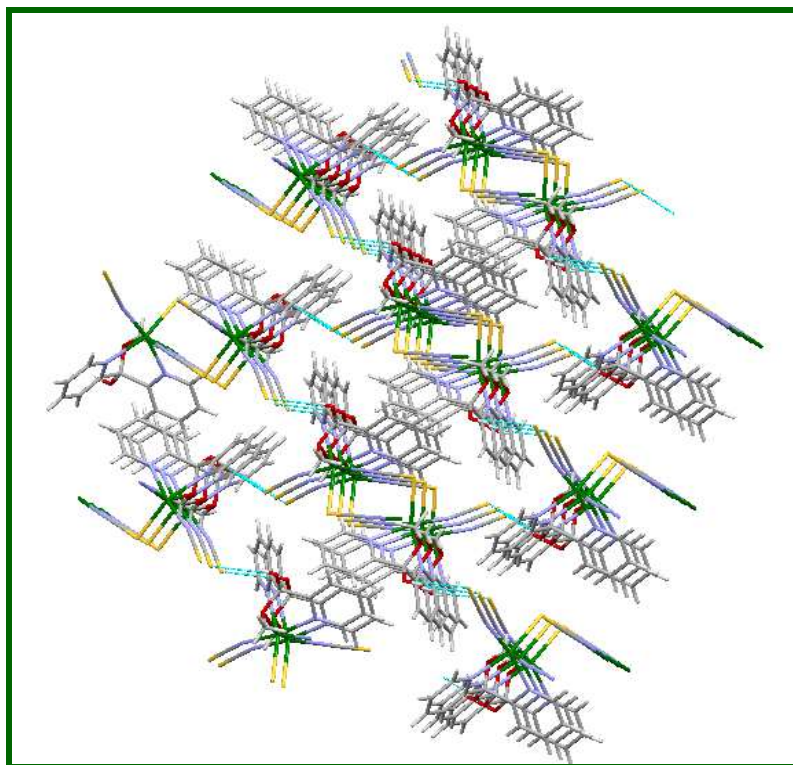
Najważniejsze długości wiązań i miary kątów dla polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu\text{--}_{1,3}\text{--SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ zostały zestawione w tabeli 33.

Tabela 33. Długości wiązań [Å] i miary kątów [°] dla związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$.

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,402(3)	N(1)–Cd(1)–N(2)	82,44(11)
Cd(1)–N(2)	2,322(3)	N(1)–Cd(1)–O(1)	65,67(10)
Cd(1)–O(1)	2,603(3)	N(2)–Cd(1)–O(1)	64,62(10)
Cd(1)–N(98)	2,273(4)	N(1)–Cd(1)–N(99)	85,21(13)
Cd(1)–N(99)	2,287(4)	N(1)–Cd(1)–N(98)	169,88(14)
Cd(1)–S(99)	2,5756(12)	N(1)–Cd(1)–S(99)	101,67(9)
N(98)–C(98)	1,129(6)	N(2)–Cd(1)–N(99)	100,15(13)
C(98)–S(98)	1,639(5)	N(2)–Cd(1)–N(98)	88,22(13)
C(99)–N(99)	1,138(6)	N(2)–Cd(1)–S(99)	155,35(9)
C(99)–S(99)#1	1,642(5)	O(1)–Cd(1)–N(99)	148,02(12)
S(99)–C(99)#2	1,642(5)	O(1)–Cd(1)–N(98)	113,65(14)
		O(1)–Cd(1)–S(99)	94,64(7)
		N(98)–Cd(1)–N(99)	92,64(16)
		N(98)–Cd(1)–S(99)	88,44(12)
		N(99)–Cd(1)–S(99)	104,39(11)
		C(99)–N(99)–Cd(1)	165,9(4)
		C(98)–N(98)–Cd(1)	164,7(4)
		C(99)#2–S(99)–Cd(1)	101,84(16)
		N(98)–C(98)–S(98)	179,0(5)
		N(99)–C(99)–S(99)#1	177,3(4)

Operacje symetrii: #1 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$

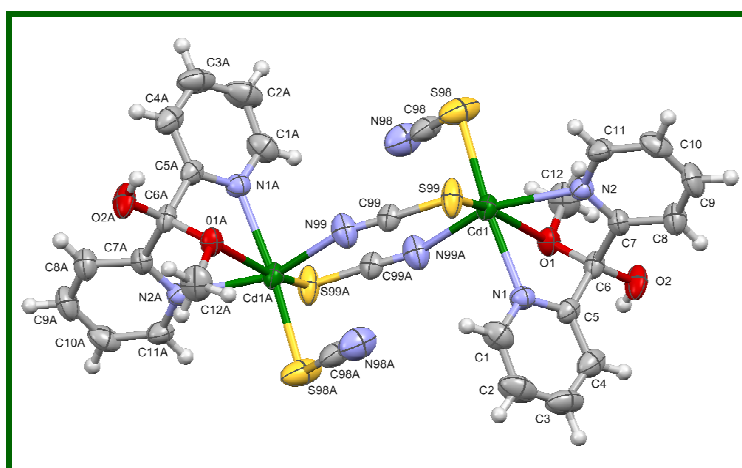
Helikalne łańcuchy w strukturze związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ łączą się ze sobą za pomocą słabych oddziaływań $\text{O}(2)\cdots\text{S}(99)^i$ [(i): $2-x, 0.5+y, 1.5-z$] w trójwymiarową sieć supramolekularną (rysunek 101).



Rysunek 101. Trójwymiarowa sieć supramolekularna związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ utworzona przez słabe oddziaływania $\text{O}(2)\cdots\text{S}(99)^i$ [(i): $2-x, 0.5+y, 1.5-z$], zaznaczone liniami przerywanymi.

W związku dwurdzeniowym $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ atomy kadmu połączone są ze sobą za pomocą podwójnych mostków typu $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$, tworząc ośmioczłonowy płaski pierścień $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2\text{Cd}$. Odległość między jonami metalu w $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2\text{Cd}$ wynosi 5,4826(6) Å i jest nieco krótsza w porównaniu z danymi potwierdzonymi rentgenostrukturalnie dla analogicznych związków tego typu, opisanych w rozdziale 2.3.3, przykładowo 5,887 Å dla związku $[\text{Cd}(\text{NCS})(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{diethpyrethamine})]_2$ [175], $[\text{Cd}(\text{dmpyrmehy})(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})]_2$ [61].

Centra metaliczne w $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ są sześciokoordynacyjne, a sferę koordynacji każdego z atomów kadmu definiują dwa atomy azotu i jeden atom tlenu od koordynującego trójkleszczowo liganda organicznego $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$, atomy siarki i azotu mostkowych ligandów tiocyjanianowych oraz atom siarki liganda SCN^- koordynującego terminalnie (rysunek 102). Wyraźne odchylenia od geometrii oktaedrycznej przypisać można tridentnej koordynacji liganda $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$.



Rysunek 102. Struktura molekularna związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$.

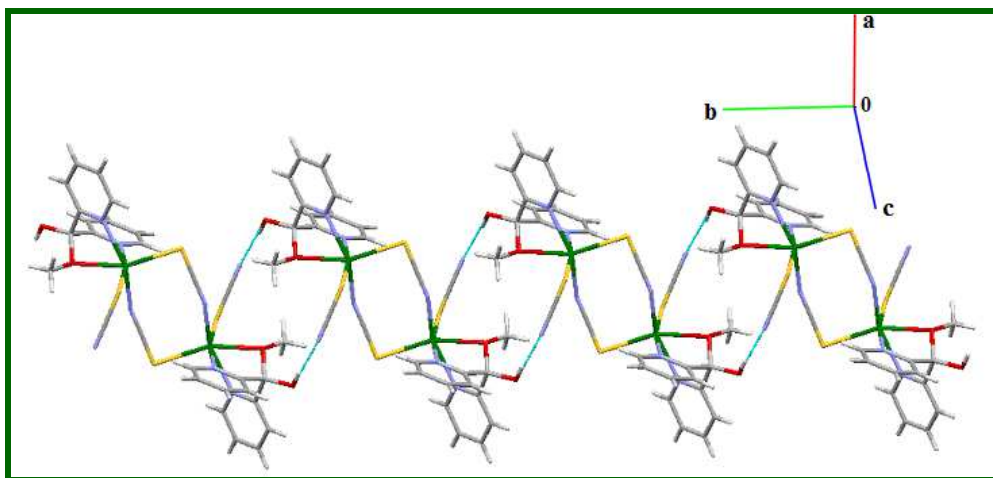
Podobnie jak w opisywanym uprzednio polimerze koordynacyjnym $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, również i w przypadku dwurdzeniowego związku, ligand $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ koordynując do atomu centralnego tworzy z atomami centralnymi sześcioczłonowe pierścienie ($\text{Cd}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)\text{-N}(2)$ i $\text{Cd}(1\text{A})\text{-N}(1\text{A})\text{-C}(5\text{A})\text{-C}(6\text{A})\text{-C}(7\text{A})\text{-N}(2\text{A})$) o konformacji łódki oraz pierścienie pięcioczłonowe ($\text{Cd}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-O}(1)$, $\text{Cd}(1)\text{-N}(2)\text{-C}(7)\text{-C}(6)\text{-O}(1)$, $\text{Cd}(1\text{A})\text{-N}(1\text{A})\text{-C}(5\text{A})\text{-C}(6)\text{-O}(1\text{A})$, $\text{Cd}(1\text{A})\text{-N}(2\text{A})\text{-C}(7\text{A})\text{-C}(6\text{A})\text{-O}(1\text{A})$) o konformacji koperty (rysunek 100). Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami wyznaczonymi przez atomy pirydyny liganda $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ wynosi 68,86(18)°. Wybrane długości wiązań oraz miary kątów dla związku $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ zostały zebrane w tabeli 34. Podane wartości dobrze korelują z danymi literaturowymi (rozdział 2.3.3).

Tabela 34. Długości wiązań [Å] i miary kątów [°] dla związku $\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2$.

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,383(3)	N(1)–Cd(1)–N(2)	78,58(12)
Cd(1)–N(2)	2,370(4)	N(1)–Cd(1)–O(1)	66,67(12)
Cd(1)–O(1)	2,498(3)	N(2)–Cd(1)–O(1)	68,00(11)
Cd(1)–N(99)#1	2,265(4)	N(99)#1–Cd(1)–N(1)	84,19(15)
Cd(1)–S(99)	2,6336(14)	N(1)–Cd(1)–S(98)	168,73(11)
Cd(1)–S(98)	2,5953(15)	N(1)–Cd(1)–S(99)	92,45(11)
C(98)–N(98)	1,142(7)	N(2)–Cd(1)–S(98)	97,78(9)
C(98)–S(98)	1,663(6)	N(2)–Cd(1)–S(99)	96,92(10)
C(99)–N(99)	1,148(6)	N(99)#1–Cd(1)–N(2)	154,69(15)
C(99)–S(99)	1,641(5)	N(99)#1–Cd(1)–S(98)	95,54(13)
		N(99)#1–Cd(1)–S(99)	102,25(12)
		S(98)–Cd(1)–S(99)	98,60(6)
		O(1)–Cd(1)–S(98)	102,06(8)
		O(1)–Cd(1)–S(99)	155,80(8)
		N(99)#1–Cd(1)–O(1)	88,22(13)
		C(98)–S(98)–Cd(1)	99,45(18)
		C(99)–S(99)–Cd(1)	92,58(17)
		C(99)–N(99)–Cd(1)#1	159,9(4)
		N(98)–C(98)–S(98)	177,9(6)
		N(99)–C(99)–S(99)	178,4(4)

Operacje symetrii: #1 -x, -y+1, -z+1

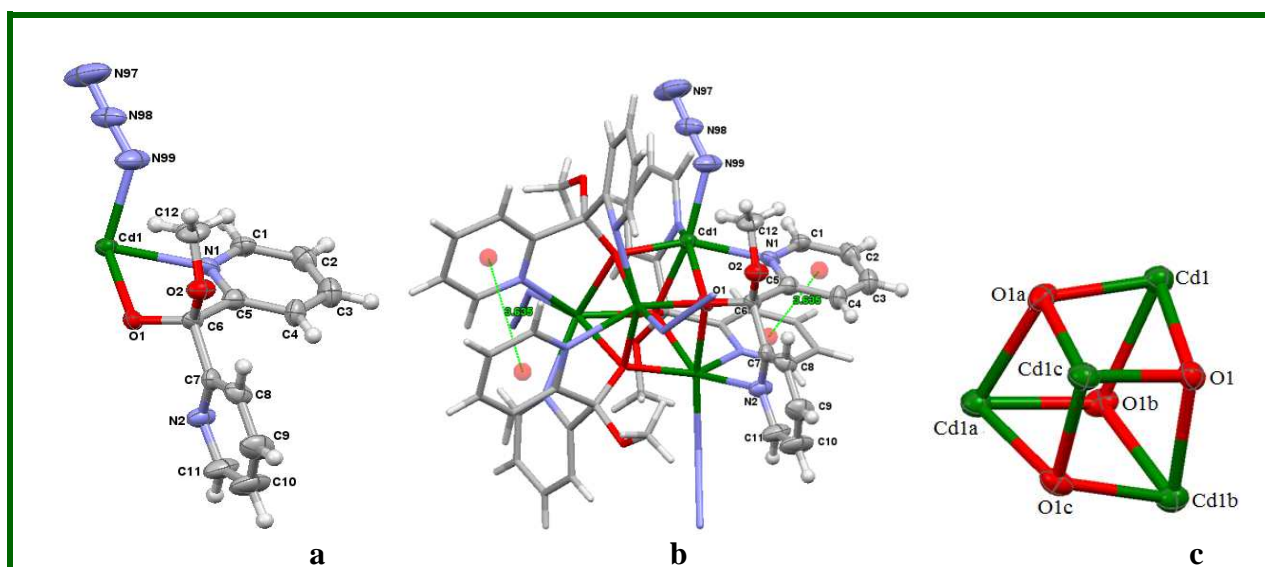
Analiza upakowania w kryształach wykonana przy zastosowaniu programu Mercury (wersja 3.3), wykazała, że wiązania wodorowe $\text{O}(2)\cdots\text{H}(2\text{A})\cdots\text{N}(98)^i$, pomiędzy atomem tlenu grupy hydroksylowej liganda $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ oraz atomem azotu liganda tiocyjanianowego koordynującego terminalnie [$\text{D}\cdots\text{A} = 2,769(7)$ Å oraz $\text{D}\cdots\text{H}\cdots\text{A} = 167,0^\circ$; (i): -x, 2-y, 1-z] prowadzą do utworzenia jednowymiarowej struktury supramolekularnej, przedstawionej na rysunku 103.



Rysunek 103. Jednowymiarowa struktura supramolekularna związku $\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2$ utworzona za pomocą wiązań wodorowych, które zostały przedstawione liniami przerywanymi.

W rezultacie reakcji z udziałem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 2,2'-dipirydyloketonu i jonów NaN_3 otrzymano trzy czterordzeniowe związki koordynacyjne wykazujące bardzo rzadką wśród związków koordynacyjnych kadmu(II) strukturę zamkniętej kostki lub podwójnej otwartej kostki.

Strukturę zamkniętej kostki wykazuje związek $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$. Krystalizuje on w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $I4_1/\text{acd}$. Naroża 'kostki' $[\text{Cd}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{4+}$ wyznaczają występujące naprzemiennie atomy kadmu(II) ($\text{Cd}(1)$, $\text{Cd}(1a) = -x+1, -y+1/2, z$; $\text{Cd}(1b) = y+1/4, -x+3/4, -z+1/4$, $\text{Cd}(1c) = -y+3/4, x-1/4, -z+1/4$) oraz atomy tlenu anionowej formy hemiketalowej liganda organicznego $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ ($\text{O}(1)$, $\text{O}(1a)$, $\text{O}(1b)$, $\text{O}(1c)$). Perspektywiczny rysunek jednostki asymetrycznej, struktury molekularnej i 'rdzenia' kostki dla związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ przedstawia rysunek 104 a-c.



Rysunek 104 Jednostka asymetryczna (a), struktura molekularna (b) „rdzeń” kostki zbudowany z czterech atomów kadmu i czterech atomów tlenu (c) dla związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$.

W związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ centra metaliczne są sześciokoordynacyjne, a sferę koordynacyjną każdego z atomów kadmu definiują dwa atomy azotu należące do dwóch różnych cząsteczek liganda organicznego, jeden atom azotu liganda azydkowego koordynującego terminalnie oraz trzy atomy tlenu należące do trzech różnych ligandów $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$. Każdy anion $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ wiąże się z trzema różnymi atomami kadmu. Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydynowych należących do tego samego liganda wynosi $79,87^\circ$.

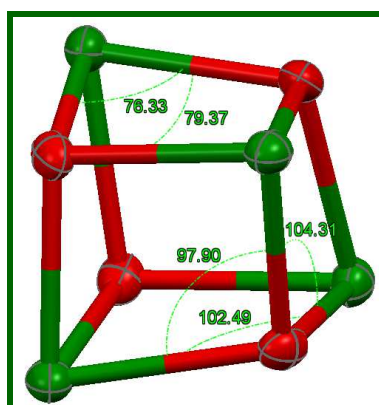
Wybrane długości wiązań i miary kątów dla czterordzeniowego związku $[\text{Cd}_4(\text{SCN})_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})(\text{O})\}_4]$ zostały zestawione w tabeli 35.

Tabela 35. Długości wiązań [Å] i miary kątów [°] dla związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$.

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,301(5)	N(1)–Cd(1)–N(2)	99,51(18)
Cd(1)–N(2)	2,373(5)	N(99)–Cd(1)–N(1)	87,87(19)
Cd(1)–N(99)	2,247(5)	N(99)–Cd(1)–N(2)	92,64(19)
Cd(1)–O(1)	2,392(3)	N(1)–Cd(1)–O(1)	68,98(14)
Cd(1)–O(1)#1	2,449(4)	N(2)–Cd(1)–O(1)	145,16(14)
O(1)–Cd(1)#1	2,449(4)	N(99)–Cd(1)–O(1)	118,63(17)
O(1)–Cd(1)#2	2,246(4)	N(1)–Cd(1)–O(1)#1	101,74(14)
Cd(1)–O(1)#3	2,246(4)	N(2)–Cd(1)–O(1)#1	70,78(14)
N(97)–N(98)	1,146(8)	N(99)–Cd(1)–O(1)#1	161,88(16)
N(98)–N(99)	1,167(7)	O(1)–Cd(1)–O(1)#1	79,37(13)
		O(1)#3–Cd(1)–O(1)	76,33(14)
		O(1)#3–Cd(1)–O(1)#1	75,17(13)
		O(1)#3–Cd(1)–N(1)	145,06(14)
		O(1)#3–Cd(1)–N(2)	111,59(16)
		O(1)#3–Cd(1)–N(99)	105,6(2)
		Cd(1)–O(1)–Cd(1)#1	97,90(13)
		Cd(1)#2–O(1)–Cd(1)	104,31(14)
		Cd(1)#2–O(1)–Cd(1)#1	102,49(14)
		N(98)–N(99)–Cd(1)	131,6(5)
		N(97)–N(98)–N(99)	177,5(8)

Operacje symetrii: #1 -x+1,-y+1/2,z; #2 y+1/4,-x+3/4,-z+1/4; #3 -y+3/4,x-1/4,-z+1/4

Ligand $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ wiążąc się z trzema różnymi atomami kadmu tworzy z nimi jedno krótkie i dwa wydłużone wiązania Cd–O: (2,246(4) Å, 2,392(3)Å i 2,449(4) Å). Znajduje to odbicie w różnych odległościach Cd•••Cd, które wynoszą 3,6502(8) i 3,6617(8) Å. Struktura kostki wykazuje wyraźne odchylenia od idealnej geometrii sześcianu, co widoczne jest w miarach definiujących ją kątów (rysunek 105).

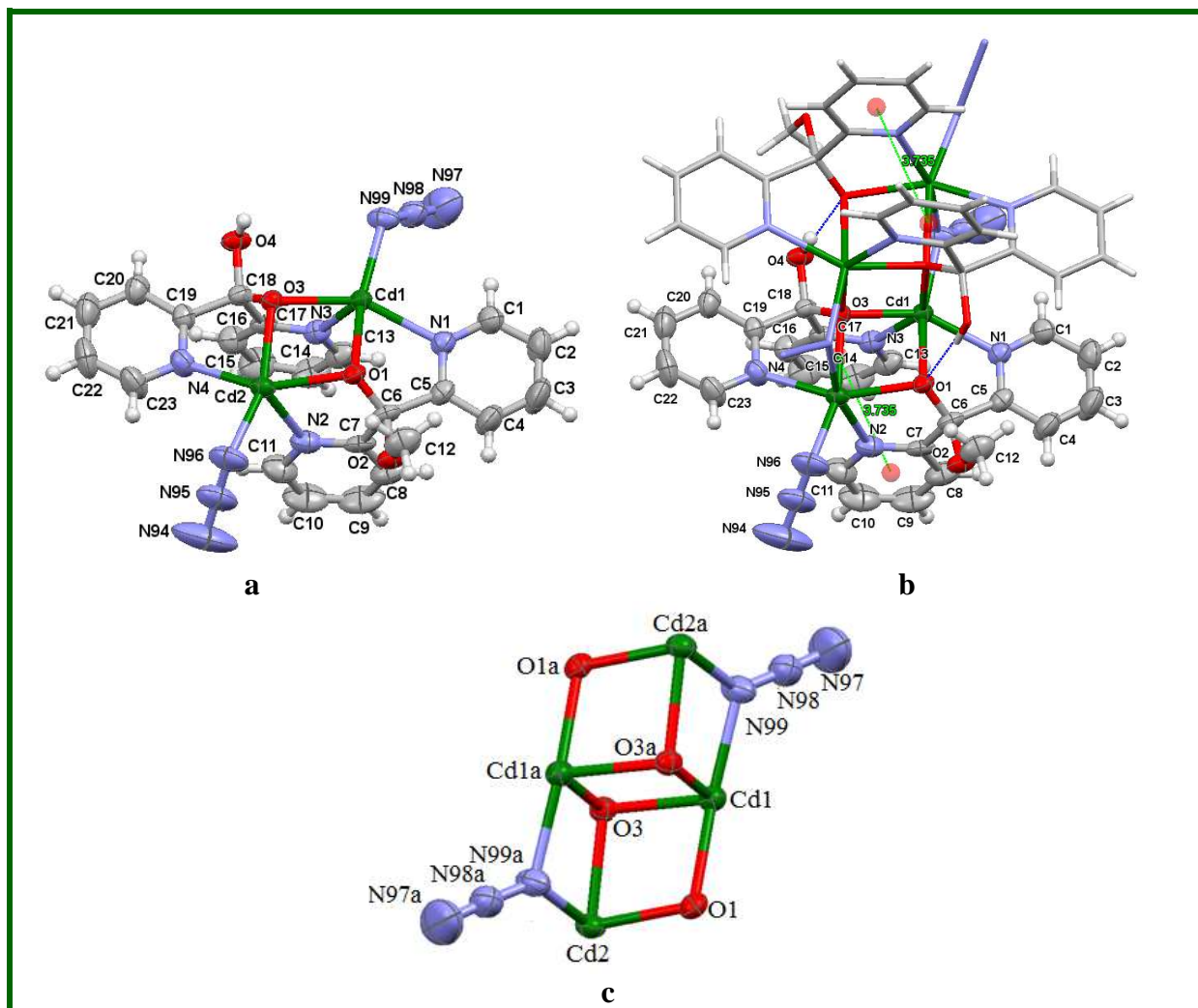


Rysunek 105 „Rdzeń” kostki w strukturze związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ wraz z zaznaczonymi kątami.

Struktura kostki stwierdzona w przypadku związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ jest stabilizowana przez oddziaływania π – π stakingowe (rysunek 104b) pomiędzy

pierścieniami pirydynowymi [3,636(3) Å dla $\text{Cg}(23)^i((\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(5)))\cdots\text{Cg}(23)((\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(5)))(i)=1-x, 1/2-y, z.$].

Czterordzeniowe związki $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ i $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ posiadają strukturę podwójnej otwartej kostki, z dwoma brakującymi wierzchołkami. Perspektywiczny rysunek jednostki asymetrycznej, struktury molekularnej i ‘rdzenia’ podwójnej otwartej kostki dla związku $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ prezentuje rysunek 106 a-c.



Rysunek 106. Jednostka asymetryczna (a), struktura molekularna (b) „rdzeń” otwartej podwójnej kostki (c) dla związku $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$.

W przypadku związku $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ struktura podwójnej otwartej kostki jest stabilizowana przez wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{O}(4)-\text{H}(4\text{A})\cdots\text{O}(1)^i$ [$\text{D}\cdots\text{A} = 2,717(3)$ i $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A} = 171,0$; (i): $-x, 1-y, 1-z$] i oddziaływania $\pi-\pi$ stakingowe pomiędzy pierścieniami pirydynowymi liganda organicznego [3,735(3) Å dla $\text{Cg}(18)^{ii}((\text{N}(2)-\text{C}(7)-\text{C}(11)))\cdots\text{Cg}(19)((\text{N}(3)-\text{C}(13)-\text{C}(17))$ (ii) = x, y, z] (rysunek 106).

Każdy z atomów tlenu O(3) i O(3a) ligandów $(py)_2C(OH)O^-$ wiąże się z trzema atomami kadmu (O(3) z Cd(1), Cd(1a), Cd(2), a O3a z Cd(1), Cd(1a), Cd(2a)). Ponadto centra metaliczne Cd(1) i Cd(2) oraz symetrycznie równoważne Cd(1a) i Cd(2a) łączą się odpowiednio poprzez atomy tlenu O(3) lub O(3a) liganda $(py)_2C(OCH_3)O^-$. Z kolei, mostkowe ligandy azydkowe $\mu_{-1,1}-N_3$ wiążą ze sobą odpowiednio atomy Cd(1) i Cd(2a) oraz Cd(1a) i Cd(2) (rysunek 106).

W opisywanej strukturze występują dwa nierównocenne sześciokoordynacyjne centra metaliczne Cd(1) i Cd(2). Atom Cd(1) wiąże się z dwoma atomami tlenu dwóch ligandów $(py)_2C(OH)O^-$, jednym atomem tlenu pochodzącym od anionu $(py)_2C(OCH_3)O^-$, dwoma atomami azotu pierścieni pirydynowych dwóch różnych czasteczek liganda 2,2'-dipirydyloketonu oraz jednym atomem azotu mostkowego liganda $\mu_{-1,1}-N_3^-$. Sferę koordynacji atomu Cd(2) definiują natomiast atom tlenu liganda $(py)_2C(OH)O^-$, atom tlenu pochodzący od anionu $(py)_2C(OCH_3)O^-$, dwa atomy azotu pierścieni pirydynowych należących do dwóch różnych czasteczek liganda 2,2'-dipirydyloketonu oraz dwa atomy azotu od ligandów azydkowych, związanych z atomem metalu terminalnie i mostkowo. Występujące w strukturze ligandy azydkowe są liniowe, kąty N–N–N wynoszą 177,7(6) i 178,1(5)°. Centra metaliczne rozsunięte są na odległość Cd(1)•••Cd(2), Cd(1)•••Cd(1a) i Cd(1)•••Cd(2a) 3,5585(5), 3,5410(7) oraz 3,5522(5) Å.

Długości wiązań Cd–N_{dpk} (Cd(1)–N(1) = 2,291(3) Å, Cd(1)–N(3) = 2,345(3) Å, Cd(2)–N(2) = 2,376(3) Å i Cd(2)–N(4) = 2,373(3) Å) oraz Cd–O_{dpk} (Cd(1)–O(1) = 2,367(2) Å, Cd(1)–O(3) = 2,242(2) Å, Cd(1)–O(3a) = 2,319(2) Å, Cd(2)–O(1) = 2,285(2) Å, Cd(2)–O(3) = 2,393(2) Å) wskazują, że ligandy $(py)_2C(OH)O^-$ i $(py)_2C(OCH_3)O^-$ koordynują do centrów metalicznych w sposób asymetryczny.

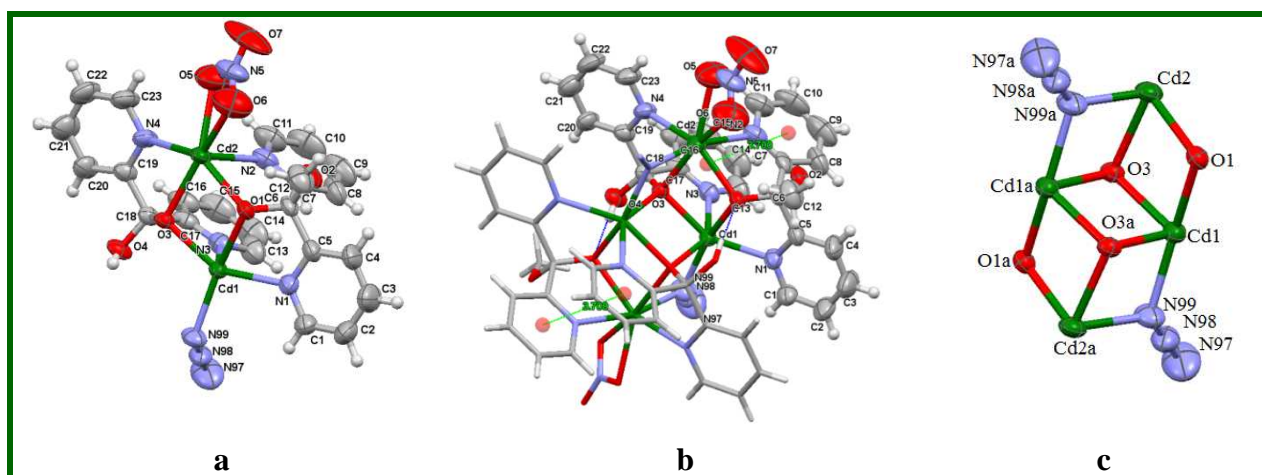
Wybrane długości wiązań i miary kątów dla związku $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$ zestawiono w tabeli 36.

Strukturę podwójnej otwartej kostki wykazuje także związek $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$ (rysunek 107). Różni się od powyżej omawianego tym, że terminalne ugrupowania azydkowe koordynujące do Cd(2) i Cd(2a) zostały zastąpione przez grupę azotanową(V).

Tabela 36. Długości wiązań [Å] i miary kątów [°] dla związku $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,291(3)	N(1)–Cd(1)–N(3)	107,48(11)
Cd(1)–N(3)	2,345(3)	N(99)–Cd(1)–N(1)	102,49(12)
Cd(1)–O(1)	2,367(2)	N(99)–Cd(1)–N(3)	95,02(11)
Cd(1)–O(3)	2,242(2)	N(1)–Cd(1)–O(1)	71,05(10)
Cd(1)–O(3)#1	2,319(2)	N(1)–Cd(1)–O(3)	149,08(10)
Cd(1)–N(99)	2,269(3)	N(1)–Cd(1)–O(3)#1	105,78(9)
Cd(2)–N(2)	2,376(3)	N(3)–Cd(1)–O(1)	102,99(9)
Cd(2)–N(4)	2,373(3)	N(3)–Cd(1)–O(3)	71,63(10)
Cd(2)–O(1)	2,285(2)	N(3)–Cd(1)–O(3)#1	146,56(9)
Cd(2)–O(3)	2,393(2)	N(99)–Cd(1)–O(1)	161,94(10)
Cd(2)–N(96)	2,211(4)	N(99)–Cd(1)–O(3)	108,39(11)
Cd(2)–N(99)#1	2,322(3)	N(99)–Cd(1)–O(3)#1	81,02(10)
N(94)–N(95)	1,146(6)	O(3)–Cd(1)–O(1)	78,98(8)
N(95)–N(96)	1,156(5)	O(3)#1–Cd(1)–O(1)	84,57(8)
N(97)–N(98)	1,133(5)	O(3)–Cd(1)–O(3)#1	78,16(8)
N(98)–N(99)	1,170(5)	N(98)–N(99)–Cd(1)	123,1(3)
		Cd(1)–N(99)–Cd(2)#1	101,37(13)
		N(4)–Cd(2)–N(2)	101,11(11)
		N(96)–Cd(2)–N(2)	92,54(14)
		N(99)#1–Cd(2)–N(2)	164,96(13)
		N(96)–Cd(2)–N(4)	95,97(14)
		N(99)#1–Cd(2)–N(4)	92,01(12)
		N(96)–Cd(2)–N(99)#1	93,39(14)
		N(2)–Cd(2)–O(1)	69,85(10)
		N(2)–Cd(2)–O(3)	99,31(9)
		N(4)–Cd(2)–O(1)	143,68(10)
		N(4)–Cd(2)–O(3)	69,08(9)
		N(96)–Cd(2)–O(1)	118,99(13)
		N(96)–Cd(2)–O(3)	162,38(13)
		O(1)–Cd(2)–N(99)#1	95,21(11)
		N(99)#1–Cd(2)–O(3)	78,40(9)
		O(1)–Cd(2)–O(3)	77,61(7)
		N(95)–N(96)–Cd(2)	122,2(3)
		N(98)–N(99)–Cd(2)#1	130,8(3)
		N(94)–N(95)–N(96)	177,7(6)
		N(97)–N(98)–N(99)	178,1(5)

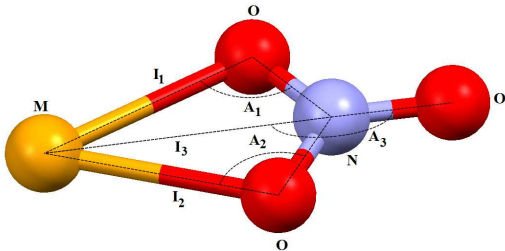
Operacje symetrii: #1 -x,-y+1,-z+1



Rysunek 107. Jednostka asymetryczna (a), struktura molekularna (b) „rdzeń” otwartej podwójnej kostki (c) dla $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$.

Analiza długości wiązań i miar kątów ugrupowania $\{\text{Cd}(\text{NO}_3)\}$, wykonana w odniesieniu do kryteriów opracowanych przez Kleywegt'a [270] potwierdza chelatową koordynację grupy azotanowej(V) do jonu metalu (tabela 37) .

Tabela 37. Analiza długości wiązań i miar kątów ugrupowania $\{\text{Cd}(\text{NO}_3)\}$, wykonana w odniesieniu do kryteriów opracowanych przez Kleywegt'a

				
	Monodentne	Anizobidentne	Bidentne	$[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$
l_2-l_1 (Å)	>0.6	0.3–0.6	<0.3	0,064
A_1-A_2 (°)	>28	14–28	<14	3,4
l_3-l_2	<0.1	0.1–0.2	>0.2	0,423
A_2 (°)	<162	162–168	>168	177,43

Podobnie jak dla $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, również i w związku $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ występują dwa nierównocenne centra metaliczne Cd(1) i Cd(2). Atom Cd(1), tak jak i w $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, wiąże się z dwoma atomami tlenu dwóch ligandów $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$, jednym atomem tlenu pochodzącym od anionu $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$, dwoma atomami azotu pierścieni pirydynowych dwóch różnych ligandów oraz jednym atomem azotu mostkowego liganda $\mu_{-1,1}-\text{N}_3^-$. Sferę koordynacyjną natomiast atomów Cd(2) wyznaczają dwa atomy azotu pierścieni pirydynowych pochodzących od dwóch różnych ligandów $(2-\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ oraz $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$, atom azotu od mostkowego liganda azydowego, atomy tlenu ligandów $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ i $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ oraz dwa atomy tlenu chelatowo skoordynowanej grupy azotanowej(V). W przeciwieństwie do związku $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, jony Cd(2) w $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ są siedmiokoordynacyjne, a geometria wielościanu koordynacyjnego utworzonego przez atomy donorowe ligandów wykazuje wyraźne odchylenia od wszystkich możliwych dla tej liczby koordynacyjnej wielościanów koordynacyjnych: oktaedru z dodatkowym wierzchołkiem (5,043), bipiramidy pentagonalnej (4,047) oraz pryzmatu trygonalnego z dodatkowym wierzchołkiem (4,581). W nawiasach podane zostały wartości parametrów $S_Q(P)$ wyznaczone przy zastosowaniu

programu SHAPE. Wartości $S_Q(P) > 3$ wskazują na wyraźne odchylenia od geometrii wielościanu modelowego (rozdział 5.2.2).

Podobnie jak dla $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$, również i w przypadku związku $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$ struktura podwójnej otwartej kostki stabilizowana jest przez wiązania wodorowe $O(4)-H(4A)\cdots O(1)^i$ [$D\cdots A = 2,712(4)$ oraz $D-H\cdots A = 177,0$; (i):1-x,-y,1-z] oraz oddziaływania $\pi-\pi$ pomiędzy pierścieniami pirydynowymi sąsiednich ligandów organicznych [$3,700(4)$ Å dla $Cg(5)^{ii}(N(2)-C(7)-C(11))\cdots Cg(6)(N(3)-C(13)-C(17))(ii)=x,y,z]$.

Wybrane długości wiązań i miary kątów dla związku $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$ zestawiono w tabeli 38.

Tabela 38. Długości wiązań [Å] i miary kątów [°] dla związku $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$.

długości wiązań [Å]		miary kątów [°]	
Cd(1)–N(1)	2,293(4)	N(1)–Cd(1)–N(3)	107,31(14)
Cd(1)–N(3)	2,347(4)	N(99)–Cd(1)–N(1)	100,49(16)
Cd(1)–O(1)	2,386(3)	N(99)–Cd(1)–N(3)	96,38(15)
Cd(1)–O(3)	2,243(3)	N(1)–Cd(1)–O(1)	70,96(12)
Cd(1)–O(3)#1	2,314(3)	N(1)–Cd(1)–O(3)	148,25(12)
Cd(1)–N(99)	2,268(4)	N(1)–Cd(1)–O(3)#1	105,49(12)
Cd(2)–N(2)	2,385(4)	N(3)–Cd(1)–O(1)	103,49(12)
Cd(2)–N(4)	2,381(4)	N(3)–Cd(1)–O(3)	71,43(13)
Cd(2)–O(1)	2,293(3)	N(3)–Cd(1)–O(3)#1	147,05(13)
Cd(2)–O(3)	2,404(3)	N(99)–Cd(1)–O(1)	159,91(14)
Cd(2)–O(5)	2,427(5)	N(99)–Cd(1)–O(3)	111,23(14)
Cd(2)–O(6)	2,491(6)	N(99)–Cd(1)–O(3)#1	80,61(13)
Cd(2)–N(99)#1	2,313(4)	O(3)–Cd(1)–O(1)	78,44(10)
N(97)–N(98)	1,151(7)	O(3)#1–Cd(1)–O(1)	84,24(9)
N(98)–N(99)	1,174(6)	O(3)–Cd(1)–O(3)#1	79,09(10)
		N(98)–N(99)–Cd(1)	124,8(4)
		Cd(1)–N(99)–Cd(2)#1	101,69(17)
		Cd(2)–O(1)–Cd(1)	100,04(11)
		Cd(1)–O(3)–Cd(1)#1	100,91(10)
		Cd(1)–O(3)–Cd(2)	100,95(10)
		Cd(1)#1–O(3)–Cd(2)	97,66(10)
		N(4)–Cd(2)–N(2)	103,22(15)
		N(2)–Cd(2)–O(1)	69,26(14)
		N(2)–Cd(2)–O(3)	98,57(12)
		N(2)–Cd(2)–O(5)	82,98(19)
		N(2)–Cd(2)–O(6)	94,52(18)
		N(4)–Cd(2)–O(1)	143,48(13)
		N(4)–Cd(2)–O(3)	68,57(12)
		N(4)–Cd(2)–O(5)	82,20(18)
		N(4)–Cd(2)–O(6)	125,0(2)
		O(1)–Cd(2)–O(3)	77,13(10)

		O(1)–Cd(2)–O(5)	129,64(17)
		O(1)–Cd(2)–O(6)	91,52(18)
		O(3)–Cd(2)–O(5)	150,36(17)
		O(3)–Cd(2)–O(6)	158,25(17)
		O(5)–Cd(2)–O(6)	48,6(2)
		O(1)–Cd(2)–N(99)#1	96,14(13)
		N(99)#1–Cd(2)–N(2)	165,39(16)
		N(99)#1–Cd(2)–O(3)	77,82(12)
		N(99)#1–Cd(2)–O(5)	107,24(19)
		N(99)#1–Cd(2)–O(6)	85,14(18)
		N(99)#1–Cd(2)–N(4)	88,75(15)
		N(98)–N(99)–Cd(2)#1	130,7(4)
		N(97)–N(98)–N(99)	179,5(6)

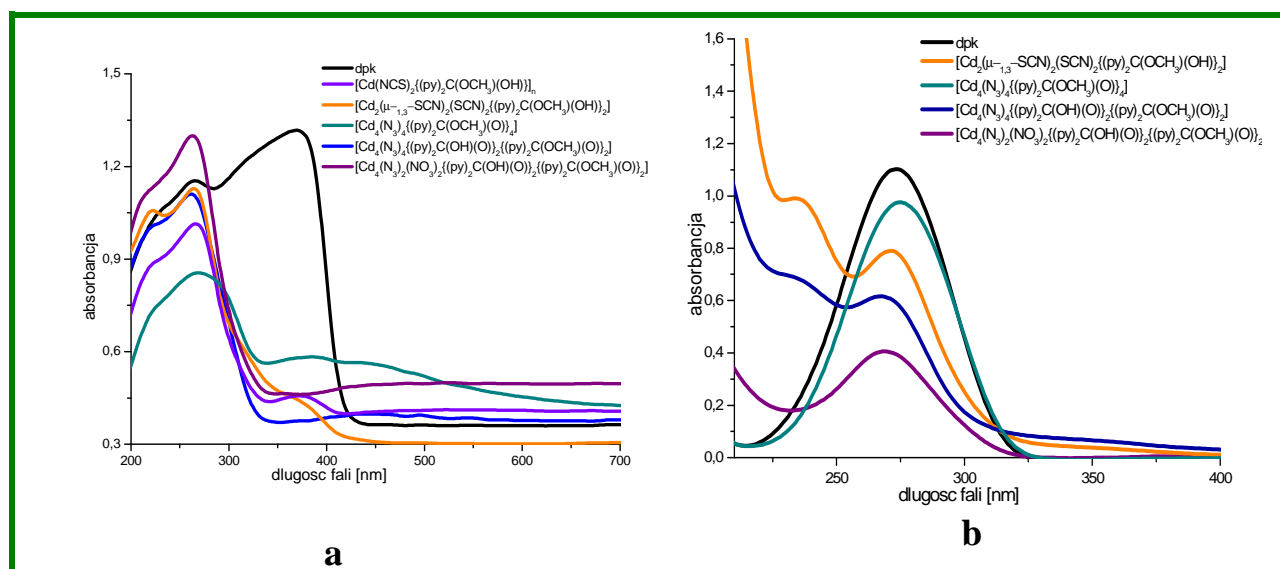
Operacje symetrii: #1 -x+1,-y,-z+1

Obecność jonów pseudohalogenowych (SCN^- i N_3^-) oraz liganda organicznego ($(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ i $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$) w sferze koordynacji związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, potwierdzają także widma IR tych związków. Wyniki badań spektroskopowych dobrze korelują z danymi strukturalnymi. W widmach IR polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ i dimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ obserwuje się dwa intensywne pasma przy liczbach falowych 2127 i 2085cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ oraz 2125 i 2100cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$, które odpowiadają drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ jonów SCN^- . Zgodnie z kryteriami Nakamoto [263], pasma przy wyższych liczbach falowych pochodzą od drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$ jonów SCN^- wiążących się z jonami metalu w sposób mostkowy $\mu_{-1,3}-\text{SCN}$, podczas gdy pasma występujące w zakresie niższych liczb falowych przypisać można terminalnym jonom tiocyjanianowym. Zgodnie z oczekiwaniami, pasmo $\nu(\text{CN})$ odpowiadające grupom tiocyjanianowym związanym z atomem metalu poprzez siarkę (w $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$, 2100cm^{-1}) występuje przy wyższych częstościach w porównaniu z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{NC})$ ligandów SCN^- koordynujących poprzez atom azotu w $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ (2085cm^{-1}).

Badania w zakresie spektroskopii IR potwierdzają również obecność dwóch typów koordynacji (terminalnej i mostkowej $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$) liganda azydkowego w strukturze związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$. W widmie IR tego związku obserwuje się dwa intensywne pasma przy 2063 i 2036cm^{-1} odpowiadające odpowiednio drganiom $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ grupy mostkowej $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ oraz terminalnego liganda azydkowego. Z kolei, w widmach IR związków $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ i $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$,

dla których badania strukturalne potwierdziły obecność tylko jednego typu koordynacji grup azydkowych (terminalnej w $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ i mostkowej $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ w $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$) występuje jedno pasmo pochodzące od drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, przy 2042cm^{-1} dla $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ oraz przy 2069cm^{-1} dla $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$. Zgodnie z kryteriami empirycznymi, pasmo odpowiadające drganiom $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ grupy mostkowej $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ w $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ występuje przy wyższych wartościach liczb falowych w porównaniu z drganiami rozciągającymi $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ liganda terminalnego w $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$. Obecność liganda organicznego $((\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ i $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$) w sferze koordynacji związków z 2,2'-dipirydyloketonem, potwierdzają pasma drgań rozciągających $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$ występujące w zakresie $1600\text{--}1570\text{cm}^{-1}$ oraz pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy hydroksylowej $\nu(\text{O}-\text{H})$.

Elektronowe widma absorpcyjne wolnego liganda 2,2'-dipirydyloketonu i związków koordynacyjnych prezentuje rysunek 108. Za wyjątkiem $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_n]$, widma UV-Vis zostały zarejestrowane zarówno w cieple stałym (rysunek 108a), jak i w roztworze acetonitrylu (rysunek 108b). Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_n]$ zarejestrowano jedynie w cieple stałym metodą odbiciową.

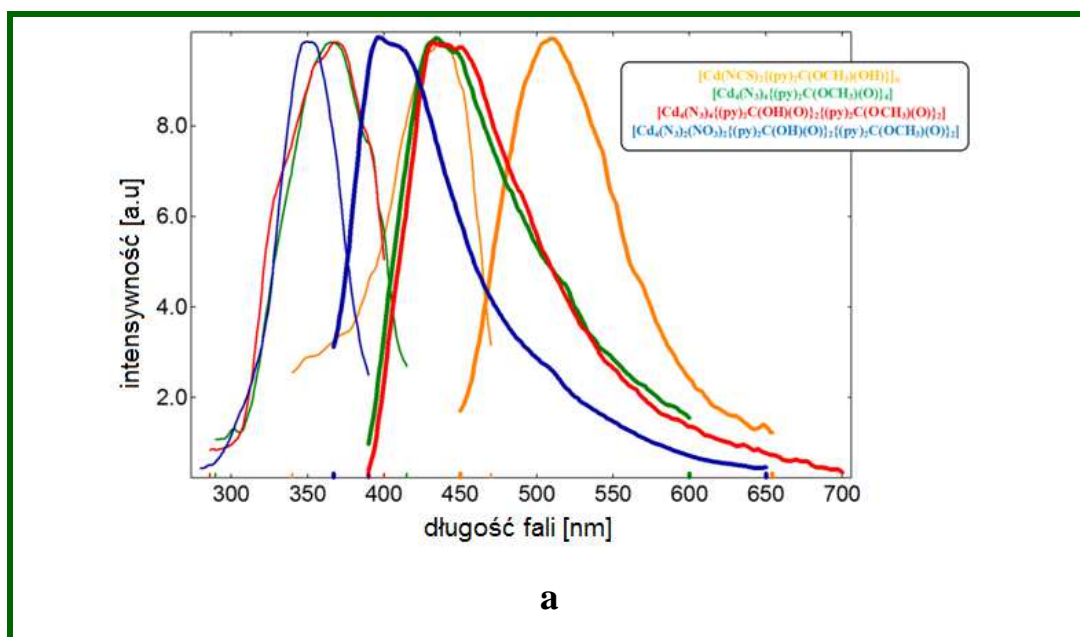


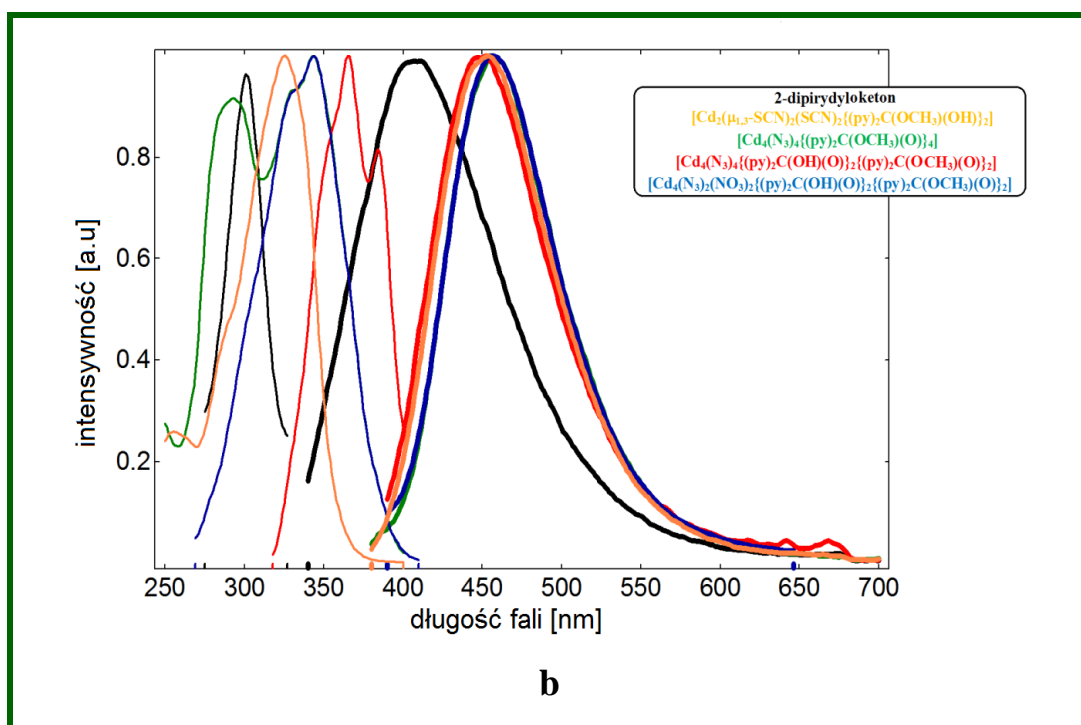
Rysunek 108. Widma UV-Vis związków zarejestrowane w cieple stałym (rysunek a) i w roztworze acetonitrylu (b).

W widmie elektronowym czystego 2,2'-dipirydyloketonu w cieple stałym obserwuje się intensywne pasmo przy 398 nm będące wynikiem przejść elektronowych $n \rightarrow \pi^*$ oraz dwa

wzajemnie nakładające pasma absorpcyjne z maksimami 275 i 225 nm przypisywane przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$. W roztworze acetonitrylu, pasma absorpcyjne pochodzące od przejść elektronowych $n \rightarrow \pi^*$ czystego liganda $(py)_2CO$ obserwuje się jedynie w roztworach o wyższym stężeniu (10^{-3} mol/dm³). Również w widmach UV-Vis związków koordynacyjnych kadmu obserwuje się wyraźne obniżenie intensywności lub zanik tego pasma, co jest wynikiem koordynacji liganda do jonu metalu. Zgodnie z oczekiwaniami w elektronowych widmach absorpcyjnych związków koordynacyjnych $[Cd(\mu_{-1,3}-SCN)(SCN)\{(py)_2C(OCH_3)(OH)\}]_n$, $[Cd_2(\mu_{-1,3}-SCN)_2(SCN)_2\{(py)_2C(OCH_3)(OH)\}_2]$, $[Cd_4(N_3)_4\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_4]$, $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$, $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$, nie występują pasma odpowiadające przejściom $d-d$, a duże podobieństwo pomiędzy widmami elektronowymi związków koordynacyjnych i liganda $(py)_2CO$ w przedziale 370-200 nm wskazuje na dominujący udział przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ liganda organicznego w widmach elektronowych badanych związków kadmu(II).

Widma emisyjne czystego 2,2'-dipirydyloketonu i związków koordynacyjnych kadmu(II) diskutowanych w tym podrozdziale w ciele stałym i w roztworze acetonitrylu (10^{-4} mol/dm³) prezentuje rysunek 109a-b, natomiast szczegółowe dane dotyczące maksimów pasm w widmie wzbudzenia i emisji oraz czasów życia stanów wzbudzonych dla badanych związków zestawiono w tabeli 39.





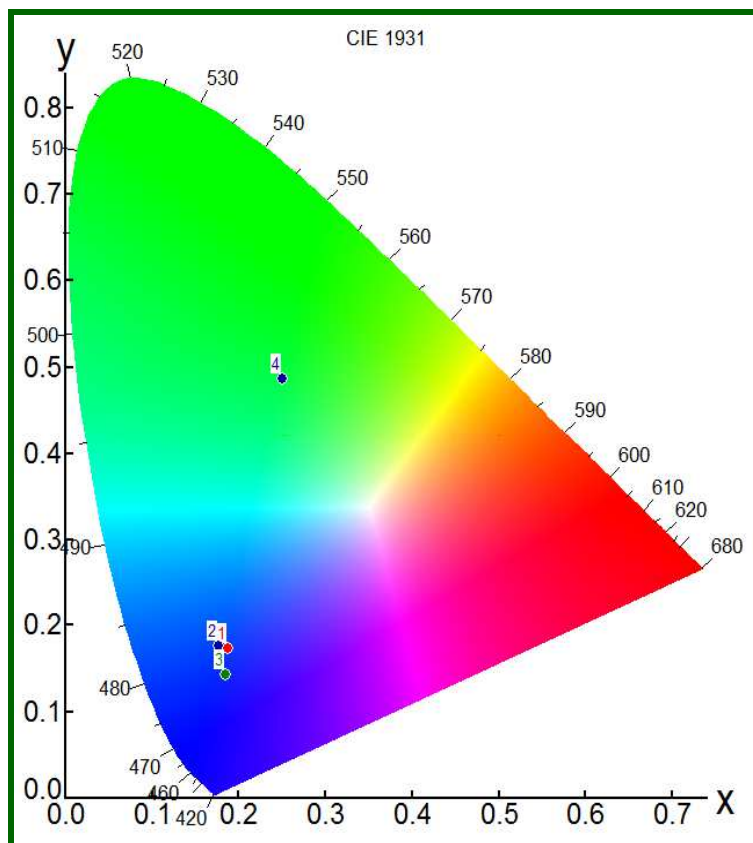
Rysunek 109. Widma emisyjne czystego 2,2'-dipirydyloketonu i związków koordynacyjnych kadmu(II) w ciele stałym (a) i w roztworze acetonitrylu (b) (10^{-4} mol/dm³).

Tabela 39. Szczegółowe dane dotyczące maksimów pasm w widmie wzbudzenia i emisji oraz czasów życia stanów wzbudzonych dla badanych związków z 2,2'-dipirydyloketonu.

Ciało stałe				
Ligand/związekkompleksowy	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ , ns, (%)	χ^2
$[Cd(\mu_{-1,3}-SCN)_2(SCN)_2\{(py)_2C(OCH_3)(OH)\}_2]_n$	437	509	$\tau_1 = 1,75$ (39,07%) $\tau_2 = 6,47$ (60,93%)	1,024
$[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$	365	436	$\tau_1 = 0,69$ (52,8%) $\tau_2 = 3,74$ (47,2%)	0,913
$[Cd_4(N_3)_4\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_4]$	368	438	$\tau_1 = 0,88$ (52,10%) $\tau_2 = 4,37$ (47,90%)	1,012
$[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$	351	411	$\tau_1 = 0,6599$ (71,65%) $\tau_2 = 3,7852$ (28,37%)	1,174
Roztwór				
Ligand/związekkompleksowy	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ , ns, (%)	χ^2
2,2'-dipirydyloketon	300	407	$\tau_1 = 1,62$ (65,51%) $\tau_2 = 3,19$ (34,49%)	0,988
$[Cd_2(\mu_{-1,3}-SCN)_2(SCN)_2\{(py)_2C(OCH_3)(OH)\}_2]$	328	453	$\tau_1 = 2,5530$ (100%)	1,134
$[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$	345	460	$\tau_1 = 2,9100$ (100%)	1,049
$[Cd_4(N_3)_4\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_4]$	365	449	$\tau_1 = 2,00$ (63,11%) $\tau_2 = 6,09$ (36,99%)	1,223
$[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$	342	457	$\tau_1 = 2,9097$ (100%)	1,043

W ciele stałym zarówno ligand organiczny (py)₂CO, jak i związek dwurdzeniowy $[Cd_2(\mu_{-1,3}-SCN)_2(SCN)_2\{(py)_2C(OCH_3)(OH)\}_2]$ nie wykazują właściwości emisyjnych. Czterordzeniowe związki $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(N_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$, $[Cd_4(\mu_{-1,1}-N_3)_2(NO_3)_2\{(py)_2C(OH)(O)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_2]$, i $[Cd_4(N_3)_4\{(py)_2C(OCH_3)(O)\}_4]$, wzbudzone falą o długości z zakresu 350-370nm (tabela 37) wykazują fluorescencję

w zakresie światła niebieskiego (rysunek 110) (z maksimum ~440 nm dla $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ i $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ oraz z maksimum przy 411 nm, dla $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$), natomiast fluorescencja polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ przypada na zakres światła zielonego (rysunek 110). Różnice w położeniu maksimów pasm w widmach wzbudzenia i emisji dla wyżej diskutowanych związków mogą wynikać z odmiennego otoczenia koordynacyjnego atomu metalu, jak również różnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych w sieciach krystalicznych badanych związków.



Rysunek 110. Wykres chromatyczności dla emisji zarejestrowanych w cieple stałym dla związków: $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ (4), $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ (1), $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ (2), $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ (3).

W roztworze acetonitrylu związki kadmu $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ i $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ wykazują emisję w zakresie światła niebieskiego. W porównaniu z czystym 2,2'-dipirydyloketonem, maksima pasm w widmach wzbudzenia i emisji są przesunięte w kierunku większych długości fali. Czasy zaniku rzędu nanosekund wskazują, że emisja badanych związków ma charakter fluorescencji. Z dużym prawdopodobieństwem emisję tych związków można przypisać przejściom typu IL (wewnątrz liganda organicznego $\pi^* \rightarrow \pi$ oraz/lub $\pi^* \rightarrow n$). Możliwy jest także udział przejść z przeniesieniem ładunku między

skoordynowanymi ligandami *LLCT*. Przejścia elektronowe *MLCT* i *LMCT*, jak to już dyskutowano w poprzednich rozdziałach są mało prawdopodobne, ze względu na trwałą konfigurację elektronową jonu kadmu(II).

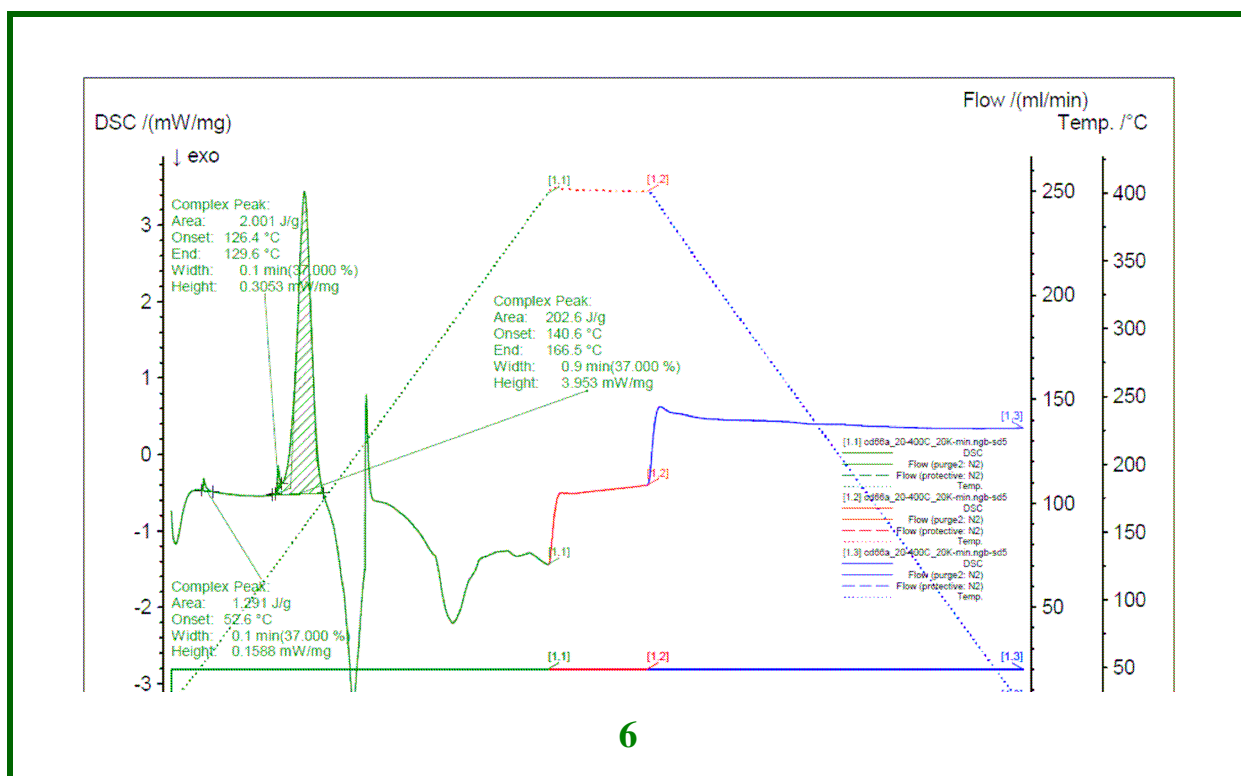
Dla związków otrzymanych w reakcjach z udziałem 2,2'-dipirydyloketonu zostały przeprowadzone badania trwałości termicznej metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Analizę prowadzono w atmosferze azotu. Ogrzewanie związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ prowadziło do ich stopienia w temperaturze około 400 K, bezpośrednio po którym następował rozkład termiczny rozpoczynający się w temperaturze około 430 K. Topnienie związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ jest procesem szybkim i silnie endotermicznym, co obrazuje wyraźny pik o szerokości 30 K na krzywej DSC (krzywe DSC, tablice 6,7). Duże podobieństwo tego procesu obserwowane dla związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ wynika najprawdopodobniej z analogicznego typu koordynacji mostkowej liganda nieorganicznego do centrum metalicznego w obydwu związkach. Dalszy wzrost temperatury prowadził do kolejnych etapów rozkładu i topnienia produktów rozkładu (krzywe DSC, tablice 6,7). Finalny proces rozkładu rozpoczynał się w temperaturze 550 K i prowadził do otrzymania jako dominującego produktu, węgla pierwiastkowego, co zostało potwierdzone za pomocą analizy PXRD.

Ogrzewanie związków zawierających mostkowe grupy azydkowe $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ prowadziło do silnie egzotermicznego rozkładu (entalpia procesu wyższa niż -280 kJ/mol), który rozpoczynał się w temperaturze 500 K (krzywe DSC 8,9,10). Proces rozkładu poprzedzony był tworzeniem się na powierzchni próbki „ciepłego” filmu, czemu towarzyszyły słabe efekty endotermiczne (entalpia około 10 kJ/mol). Tworzenie filmu obserwowano przy wykorzystaniu mikroskopu. Proces rozkładu termicznego przebiegał wieloetapowo i ostatecznie prowadził do otrzymania węgla pierwiastkowego jako głównego produktu. Większa stabilność termiczna związku $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, w porównaniu z $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, (krzywe DSC 9,10), wynika najprawdopodobniej z obecności koordynującej w sposób bidentny chelatowy grupy azotanowej. Z kolei wyższa stabilność termiczna związków z azydkowymi ligandami mostkowymi niż zarejestrowana dla układów z mostkami tiocyjanianowymi wynika z tworzenia stabilniejszej struktury koordynacyjnej

w postaci zwartych układów czterordzeniowych typu zamkniętej i otwartej kostki, przez mostkowe ligandy azydkowe.

Krzywe DSC, zestawiono w tablicach 6-10, kolejno dla:

- 6) $\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_n$
- 7) $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$
- 8) $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$,
- 9) $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$
- 10) $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$

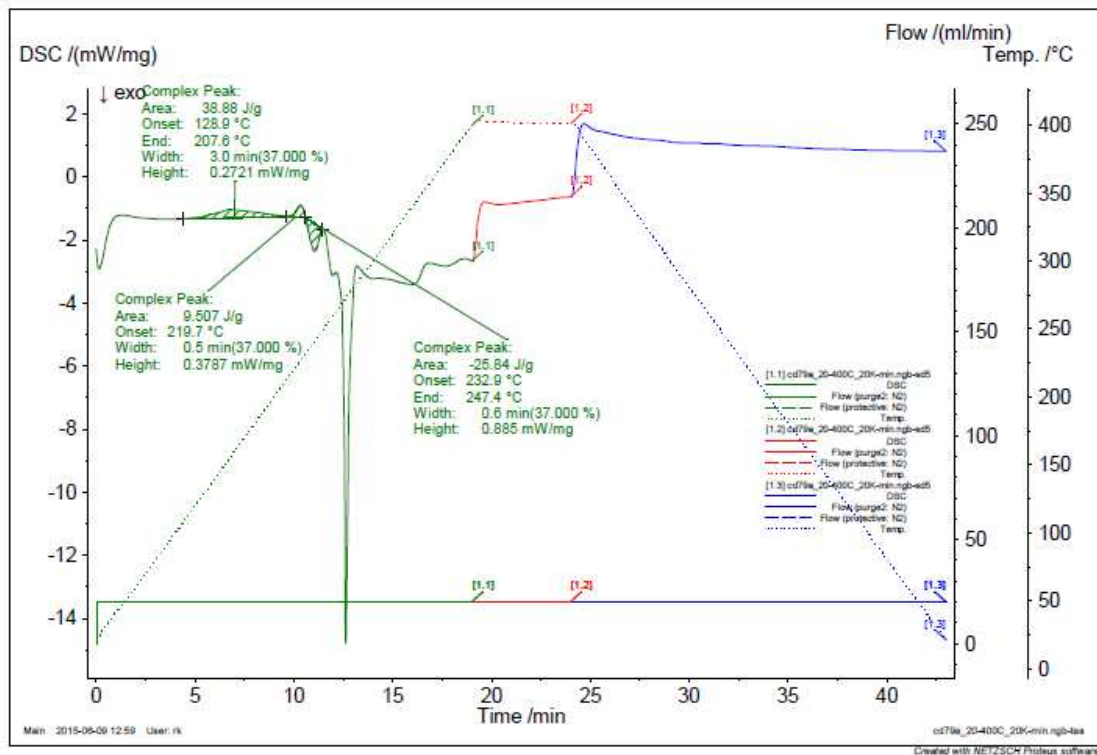




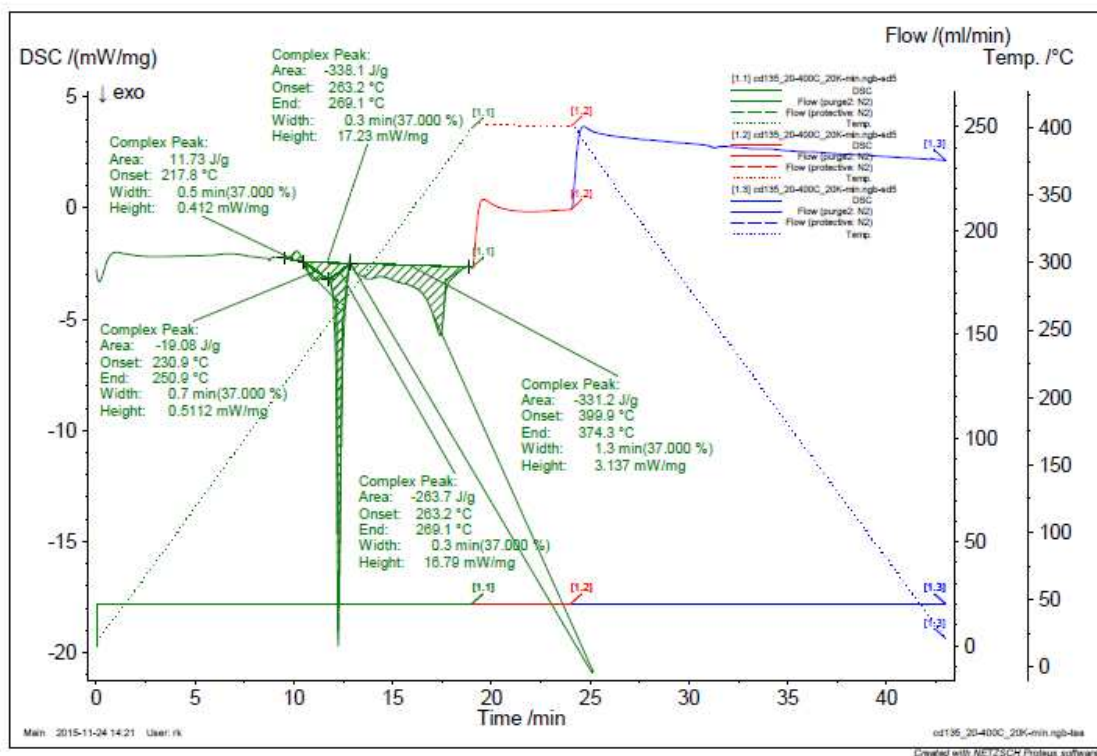
206



206



9



10

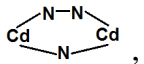
6. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiłam i przedyskutowałam wyniki badań nad nowymi polimerami koordynacyjnymi i supramolekularnymi połączeniami kadmu(II), opartymi na pseudohalogenowych jonach azydkowych, tiocyjanianowych i dicyjanoamidowych i zawierającymi N-donorowe lub N,O-donorowe ligandy towarzyszące.

W wyniku przeprowadzonych badań, otrzymałam w formie monokrystalicznej 33 nowe związki koordynacyjne kadmu(II), wśród nich 17 polimerów koordynacyjnych, 8 związków jednordzeniowych, 3 dimery oraz 5 struktur czterordzeniowych. Do otrzymania powyższych układów wykorzystałam metodę samoorganizacji, u podstaw której leży proces rozpoznania molekularnego. Jako ligandy towarzyszące, częściowo blokujące miejsca koordynacyjne wykorzystano N- oraz N,O-donorowe związki aromatyczne: chinazolinę (*Qnz*), ftalazynę (*Ptz*), 2,2'-dipirydyloketon (*py₂CO*), 2-aminofenylo-(1H)-benzimidazol (*apbim*), diazofluoren-9-on (*dafone*), 2-benzoilopirydynę (*bopy*), 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazynę (*tptz*), 2,2';6',2''-terpirydynę (*terpy*) i 2,3,5,6-tetrakis(2'-pirydylo)pirazynę (*tppz*). Wyniki badań potwierdziły możliwość otrzymywania polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II) na drodze spontanicznej samoorganizacji w reakcjach roztworu soli NH_4SCN , NaN_3 lub $\text{NaN}(\text{CN})_2$ z nienasyconym koordynacyjnie kationem kompleksowym $[\text{CdL}_n]^{2+}$ ($n = 1$ lub 2), uzyskanym poprzez zmieszanie roztworu soli metalu z roztworem odpowiedniego liganda towarzyszącego (L). Kierunek tych reakcji w głównej mierze uwarunkowany jest przez informacje o geometrii koordynacyjnej zawartej w jonie metalu przejściowego oraz właściwości elektronowe i steryczne ligandów organicznych i nieorganicznych. Wyniki moich badań wskazują także na dużą rolę doboru warunków środowiska reakcji (rozpuszczalnik, temperatura czy stosunek stechiometryczny jonu metalu do liganda) na finalną strukturę produktu. Był on decydujący w syntezie dicyjanoamidowych i tiocyjanianowych związków koordynacyjnych Cd(II) z ligandami *tptz* oraz *apbim*, czterordzeniowych związków koordynacyjnych zawierających 4,5-diazofluoren-9-on (*dafone*), azydkowych i dicyjanoamidowych połączeń z ligandami *tppz* i *terpy*, oraz w syntezie związków z ligandem 2,2'-dipirydyloketonem.

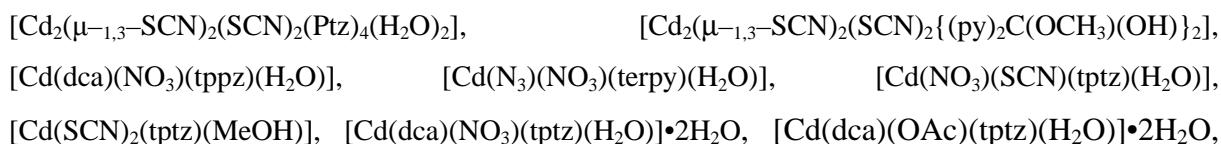
Dla wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych kadmu(II) wyznaczyłam strukturę molekularną metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, określiłam w sposób jednoznaczny geometrię sfery koordynacyjnej jonu centralnego, sposób koordynacji jonu mostkującego, geometrię jednostki Cd(II)–łącznik–Cd(II) oraz topologię struktury wielowymiarowej. Wyniki badań strukturalnych zostały przeze mnie przedyskutowane w połączeniu z rezultatami badań spektroskopowych i termicznych, umożliwiając pełną

charakterystykę otrzymanych związków, a następnie analizę tendencji strukturalnych, ważnych z punktu widzenia inżynierii krystalicznej i projektowania nowych materiałów. Dzięki zastosowaniu szerokiej gamy ligandów N-donorowych i N,O-donorowych oraz trzech różnych jonów pseudohalogenowych otrzymałam szereg nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych kadmu(II) o różnorodnych strukturach i właściwościach, dla których możliwym stało się określenie wpływu warunków prowadzonych reakcji oraz rodzaju liganda pseudohalogenowego i liganda N-heterocyklicznego na ich strukturę i topologię.

Wyniki badań uzyskanych w grupie związków koordynacyjnych kadmu(II) z N-donorowymi ligandami preferującymi monodentny sposób koordynacji do jonów Cd^{2+} (chinazoliną i ftalazyną) wykazały, że koordynacja taka sprzyja tworzeniu jednowymiarowych struktur polimerycznych opartych na podwójnych mostkach pseudohalogenowych, przeważnie o topologii łańcucha prostego potwierdzonego dla $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{Ptz})_2(\mu_{-1,5}\text{-dca})_2]_n$. Znacznie rzadziej otrzymuje się związki wykazujące dwuwymiarowe struktury polimerów koordynacyjnych (2D), w których sześciokoordynacyjne jony kadmu(II) łączą się w warstwy za pomocą czterech pojedynczych mostków pseudohalogenowych, a cząsteczki liganda koordynującego w sposób monodentny znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny. Ten typ struktury potwierdzono jedynie w przypadku $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2\mu_{-1,3}\text{-N}_3]_n$. Interesujące wyniki uzyskano dla związków koordynacyjnych kadmu(II) otrzymanych w reakcjach z udziałem ftalazyny. Badania w tym zakresie wykazały, że sposób koordynacji liganda organicznego zależy od rodzaju jonu pseudohalogenowego. Jednoczesna koordynacja jonów azydowych i ftalazyny, związku N-heterocyklicznego z dwoma donorowymi atomami sąsiadującymi ze sobą, prowadziła do utworzenia charakterystycznych pięcioczłonowych pierścieni .

a finalna struktura polimeru $[\text{Cd}(\text{Ptz})(\text{MeOH})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)(\text{N}_3)]_n$ wykazywała topologię łańcucha typu zygzak. W obecności jonów SCN^- , ftalazyna wiązała się z jodem kadmu w sposób monodentny - $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. W przypadku tego związku przyłączenie się cząsteczki H_2O do centrum metalicznego uniemożliwia utworzenie jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego opartego na podwójnych mostkach $\mu_{-1,3}\text{-NCS}^-$.

Istotną rolę wiązań wodorowych w procesie samororganizacji i ich duży wpływ na finalną strukturę produktu reakcji dobrze obrazują wyniki badań dla związków



$[\text{Cd}(\text{dca})_2(\text{apbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Potwierdzają one, że koordynacja cząsteczki H_2O lub metanolu do centrum metalicznego w badanych układach nie sprzyja tworzeniu polimerów koordynacyjnych. Dwa z wymienionych powyżej związków są dimerami ($[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{Ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$), a pozostałe jednordzeniowymi związkami koordynacyjnymi. Wszystkie jednak, ze względu na obecność wody lub metanolu, tworzą interesujące jedno-, dwu- lub trójwymiarowe struktury supramolekularne. Jedynym związkiem wykazującym strukturę jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego a zawierającym cząsteczkę wody w sferze koordynacji jest $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$. W tym przypadku polimeryczne łańcuchy $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n^{n+}$ łączą się w dwuwymiarową sieć supramolekularną poprzez wiązania wodorowe pomiędzy skoordynowaną cząsteczką wody i znajdującymi się poza sferą koordynacji jonami $\text{N}(\text{CN})_2^-$, zobojętniającymi ładunek jednostek $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]_n^{n+}$, w których sześciokoordynacyjne centra metaliczne połączone są pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,5}-\text{dca}$.

W przypadku stosowania ligandów wykazujących duże odchylenia od planarności, a więc charakteryzujących się dużą zawadą przestrzenną, „długość” wykorzystanego w syntezie łącznika wydaje się być kluczowa. Potwierdzają to wyniki badań przeprowadzonych w grupie związków z ligandem *apbim*. W związku $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{apbim})_2]$, przy tak dużej zawadzie przestrzennej jaką wnoszą dwa niepłaskie ligandy *apbim*, jon SCN^- stanowi zbyt ‘krótki’ łącznik między jonami metali by formy wielordzeniowe mogły powstać. Tworzenie polimeru koordynacyjnego zawierającego jako węzły jednostki kationowe $[\text{Cd}(\text{apbim})_2]^{2+}$ stwierdzono w przypadku zastosowania ‘dłuższego’ łącznika – jonu dca^- , w przypadku związku $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{apbim})_2]_n \cdot n(\text{NO}_3)$.

Szczególnie interesująca jest analiza porównawcza struktur związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, $[\text{Cd}(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$. i $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$. ‘Dłuższy’ jon dca^- umożliwia utworzenie połączeń o strukturze jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych, w których jony metalu łączą się pojedynczym mostkiem $\mu_{-1,5}-\text{dca}$, a ligandy *tppz* i *terpy* koordynują tridentnie chelatowo. Warto nadmienić, że otrzymane związki są pierwszymi jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi zawierającymi tridentny N-heterocykliczny ligand i pojedynczy mostek dicyjanoamidowy $\mu_{-1,5}-\text{dca}$.

Również w $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$ zawierającym płaski ligand 2,2';6',2"-terpirydynę jony metalu łączą się ze sobą za pomocą pojedynczych mostków azydkowych $\mu_{-1,3}-\text{N}_3$

tworząc jednowymiarowy polimer koordynacyjny o topologii łańcucha *zyg-zag*. W przypadku jednak $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$, utworzenie struktury wielowymiarowej było możliwe dzięki temu, że wykazujący znaczne odchylenia od planarności ligand *tppz* wiąże się z jonami kadmu w sposób mostkowy. W związku tym centra metaliczne łączą się ze sobą naprzemiennie za pomocą podwójnych mostków azydkowych $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i liganda *tppz*.

W oparciu o wyniki badań strukturalnych dla tej grupy związków stwierdza się także, że jednoczesna koordynacja trójkleszczowego liganda N-donorowego i jonu NO_3^- sprzyja tworzeniu połączeń kadmu(II), w których jon metalu przyjmuje liczbę koordynacji 7, a węzły wykazują geometrię zaburzonej bipiramidy pentagonalnej.

Warto także podkreślić, że w związkach koordynacyjnych kadmu(II) jony azydkowe wykazują większą tendencję do tworzenia mostków typu $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ (*end-to-on*) niż $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ (*end-to-end*). Natomiast polimery koordynacyjne kadmu(II), których centra metaliczne łączą się pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ należą do rzadkości. Oprócz otrzymanego przez mnie $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-N}_3)(\text{NO}_3)(\text{terpy})]_n$, w bazie krystalograficznej CSD („The Cambridge Structural Database, Version 5.36” – z listopada 2014 r.) znaleziono tylko jeden polimer koordynacyjny kadmu(II) z pojedynczym mostkiem *end-to-end* i N-donorowymi ligandami towarzyszącymi – $[\text{Cd}(\text{pp})_2\text{N}_3](\text{ClO}_4)$, gdzie *pp* to 3-(2-pirydylo)pirazol-1-ylometylobenzen, koordynujący do jonu metalu w sposób bidentny chelatowy.

Wyjątkowo dużą różnorodność strukturalną stwierdzono w grupie związków otrzymanych w syntezach z udziałem 2,2'-dipirydyloketonu. Badania pokazały, że w obecności jonów kadmu(II) grupa karbonylowa liganda organicznego py_2CO ulega solwatacji, co prowadzi do powstania formy gem-diolowej lub hemiaketalowej z jednoczesną zmianą hybrydyzacji atomu węgla grupy z sp^2 do sp^3 . W zależności od warunków reakcji i wykorzystanego jonu pseudohalogenowego możliwym było otrzymanie jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}\text{-SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$, o topologii lewoskrętnej helisy, dimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$ oraz związków o strukturze zamkniętej kostki $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$ lub związków wykazujących strukturę podwójnych otwartych kostek $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$.

Wśród związków koordynacyjnych kadmu(II) jednowymiarowe polimery koordynacyjne o strukturze heliakalnej należą do rzadkości. Przeszukiwanie bazy krystalograficznej CSD (wersja 5.36” – z listopada 2014 r) potwierdziło tylko jeden związek koordynacyjny kadmu(II) prezentujący ten typ struktury – $[\text{Cd}_2(\text{tppda})(\text{DMF})_2(\text{SCN})_4]_n$. Na szczególne podkreślenie zasługują także związki $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4\text{Cl}_2(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}\text{-N}_3)_2]$

i $[\text{Cd}_4(\text{dafone})_4(\text{N}_3)_2(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_4(\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3)_2]$ o strukturze podwójnej otwartej kostki i zawierające jon azydkowy koordynujący w sposób $\mu_{-1,1,1}-\text{N}_3$. Były pierwszymi tego typu połączeniami kadmu(II) opisanymi w literaturze.

W ramach niniejszej pracy zostały również przeprowadzone badania trwałości termicznych dla wybranych związków koordynacyjnych kadmu(II). Badania te potwierdziły, że rozkład termiczny dla każdego z analizowanych związków jest procesem wieloetapowym. W grupie związków z ligandem chinazoliną pierwszy etap rozkładu termicznego związany jest z uwolnieniem w procesie endotermicznym liganda organicznego i rozpoczyna się w temperaturze 150-180°C. Stabilność termiczna polimerów koordynacyjnych z chinazoliną zmniejsza się w szeregu: $[\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,5}-\text{dca})_2]_n > [\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2]_n > [\text{Cd}(\text{Qnz})_2(\mu_{-1,3}-\text{N}_3)_2]_n$, co dobrze koreluje ze zmniejszającą się w tej samej kolejności masą molową. Jest to związane ze wzrostem molowej pojemności cieplnej wraz ze wzrostem masy molekularnej. Niższą trwałością termiczną charakteryzują się związki zawierające w swojej budowie skoordynowaną cząsteczkę wody oraz nieskoordynowane cząsteczki liganda nieorganicznego $[\text{Cd}(\text{terpy})(\mu_{-1,5}-\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ i $[\text{Cd}(\text{tppz})(\text{dca})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, dla których pierwszy etap rozkładu termicznego odpowiadający uwolnieniu cząsteczki wody w procesie endotermicznym rozpoczyna się w zakresie temperatur 84-101°C. Interesującym jest również porównanie trwałości związków kadmu(II) otrzymanych w syntezach z udziałem 2,2'-dipirydyloketonu. Badania wykazały, że rozkład termiczny związków $[\text{Cd}(\mu_{-1,3}-\text{SCN})(\text{SCN})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}]_n$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{-1,3}-\text{SCN})_2(\text{SCN})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\}_2]$, odpowiednio o strukturze jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego i dimeru, rozpoczynał się w temperaturze ok. 100 K niższej niż dla związków $[\text{Cd}_4(\text{N}_3)_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_4]$, $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ i $[\text{Cd}_4(\mu_{-1,1}-\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{O})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{O})\}_2]$ o strukturze zamkniętej lub otwartej kostki, wskazując na dużą trwałość układów czterordzeniowych.

Wyniki badań spektroskopowych w zakresie UV-vis potwierdziły dominujący udział przejść elektronowych wewnątrz liganda organicznego ($\pi-\pi^*$) w zarejestrowanych widmach związków koordynacyjnych kadmu(II). Z danymi eksperymentalnymi dobrze korelują obliczenia teoretyczne (DFT i TD-DFT), przeprowadzone dla wybranych jedno-, dwu- i czterordzeniowych związków koordynacyjnych kadmu(II). Potwierdzają one dominujący wkład przejść wewnątrzligandowych *IL*, ale wskazują również na udział przejść z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandami (*LLCT*) w widmach związków kadmu(II).

Prawie wszystkie otrzymane związki koordynacyjne kadmu(II) wykazywały emisję w zakresie światła widzialnego. Czasy zaniku rzędu nanosekund wskazują, że emisja badanych

związków ma charakter fluorescencji. Z dużym prawdopodobieństwem emisję tych związków można przypisać przejściom typu 1IL (wewnątrz liganda organicznego $\pi^* \rightarrow \pi$ oraz/lub $\pi^* \rightarrow n$). Ze względu na trwałą konfigurację elektronową atomu kadmu(II) przejścia elektronowe 1MLCT i 1LMCT są mało prawdopodobne. Możliwy jest jedynie udział przejść z przeniesieniem ładunku między skoordynowanymi ligandami 1LLCT , co może prowadzić do przesunięcia maksimów emisji związków koordynacyjnych w porównaniu z czystymi ligandami. Różnice w położeniu maksimów emisji i kształcie pasm dla danej grupy związków (zawierających ten sam ligand organiczny) mogą także wynikać z odmiennego otoczenia koordynacyjnego atomu metalu oraz występowania oddziaływań międzycząsteczkowych w sieci krystalicznej. Wzrost intensywności emisji obserwowany w przypadku wybranych połączeń, w porównaniu z nieskoordynowanymi ligandami organicznymi, jest efektem wzrostu sztywności liganda na skutek kompleksacji co w znacznym stopniu redukuje liczbę przejść bezpromienistych.

Większość wyników diskutowanych w pracy doktorskiej badań została już opublikowana (P1, P2, P3A, P3B, P4, P5). Publikacje dotyczące wyników badań nad związkami koordynacyjnymi z ligandami 2,2'-dipirydyloketonem i 2-(2-aminofenilo)-1H-benzimidazolem pozostają w przygotowaniu.

7. LITERATURA

- [1]. Ministers, Nordic Council of. "Cadmium Review", Report no.1., 1 28, 2003, 4.
- [2]. Department of Health and Human Services, National Toxicology Program,. "Cadmium and Cadmium Compounds", Report on Carcinogenes. 12, 2011.
- [3]. Krzywy, I., Krzywy, E., Peregud-Pogorzelski, J., Borkiewicz, Ł. K., Brodkiewicz, A. *Rocznik Pomorskiej Akademi Medycznej w Szczecinie*, 57 (2011) 49-63.
- [4]. Agency for toxic substances and diseases registry, Division of Toxicology and HumanHealth Sciences. "CADMIUM". *ToxFAQs*.
- [5]. Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Micheloni, M., *Coord.Chem.Rev.*, 256 (2012), 170-192.
- [6]. Łącz, A. "Synteza i rozkład termiczny soli kadmu i wybranych kwasów jedno i dwukarboksylowych". *rozprawa doktorska*. 2006. Kraków.
- [7]. Sołoniewicz, R. *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, 38 (1993) 79-108.
- [8]. Cieślak-Colonka, M., Starosta, J., Wasielewski, M. *Wstęp do chemii koordynacyjnej*. 2. s.l. : Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014.
- [9]. Constable, E. C., Housecroft, E. C. *Chem. Soc. Rev.* 2012, DOI: 10.1039/c2cs35428d.
- [10]. Dodziuk, H. "*Wstęp do Chemii Supramolekularnej*", Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, 2008. Warszawa.
- [11]. Berg, J., Stryer, L., Tymoczko, J. L. "*Biochemia*", Powszechne Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005. Warszawa.
- [12]. Lehn, J.M. *Angew.Chem.* 102 (1990) 1347-1362.
- [13]. Pietraszkiewicz, M. *Waidomości Chemiczne*. 189 (1997)
- [14]. Chakrabarty, R., Mukherjee, P. S., Stang, J.P. *Chem. Rev.*, 111 (2011) 6810–6918.
- [15]. Rahaman, S., H., Ghosh, R., Ghosh, B. K. *Inorg. Chem.Comm.*, 9 (2006) 1011–1014.
- [16]. D’Vriesa, R. F., Snejkoa, N., Gutiérrez-Pueblaa, E., Iglesiasa, M., Mongea, A. *Inorganica Chimica Acta.*, 382 (2012) 119–126.
- [17]. Rodríguez-Diéguez, A., Salinas-Castillo, A., Galli, S., Masciocchi, N., Gutiérrez-Zorrilla, J., Vitoria, P., Colacio, E. *Dalton Trans.*, 18 (2007) 1821-1828.
- [18]. Bartkowiak, G., Gawron, K., Schroeder, G. "Supramolecular compounds through coordination chemistry –basic strategies". Edited by V.I. Rybachenko. "*From molecules to functional architecture*". Donetsk : East Publisher House, 2012.
- [19]. Cook, R.T., Zheng, Y-R., Stang, P. J. *Chem. Rev.*, 113 (2013) 734–777.
- [20]. Tahli, A., Maclaren, J.K., Boldog, I., Janiak, C. *Inorganica Chimica Acta.*, 374 (2011) 506–513.
- [21]. Robson, R. *Dalton Trans.*, 38 (2008) 5113–5131.
- [22]. Biradha, K., Sarkar, M., Rajput, L. *Chem. Commun.* (2006) 4169–4179.
- [23]. Holliday, B.J., Mirkin, C.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2022-2043.
- [24]. Mirkin, C.A., Kennedy, R.D., Machan, C. W., McGuirk, C.M., Rosen and Stern, M.S., Stern, C.L., Sarjeant, A.A. *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 5876–5888.
- [25]. Ohmori, O., Fujita, M. *Chem. Commun.* (2004) 1586-1587.
- [26]. Liu, G.-F., Li, L.-L., Ren, Z.-G., Li, H.-X., Cheng, Z.-P., Zhu, J., Zhu, X.-L., J.-P.Lang. *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2009) 1654-1660.
- [27]. Seward, C., Hub, N-X., Wang, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 134-137.
- [28]. Kwong, H.-L., Wong, W.-L., Lee, Ch.-S., Yeung, Ch.-T., Teng, P.-F. *Inorg. Chem.Comm.*, 12 (2009) 815-818.
- [29]. Ji, S., Wu, W., Guo, H., Yang, Q., Wang, Q., Zhang, X., Wu, Y. *Front.Chem. China*. 5, (2010) 193-199.
- [30]. Wadmann, S. H., Van Leeuwen, Y. M., Havenith, R. W. A., Van Kling, G. P. M., Van Koten, G., *Organometalics.*, 29 (2010) 5635-5645.
- [31]. Jiang, W., Gao, Y., Sun, Y., Ding, F., Xu, Y., Bian, Z., Li, F., Bian, J., Huang, Ch. *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 3252-3260.

- [32]. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Nature.*, 402 (1999) 276.
- [33]. Noro, S., Kitagawa, S., Kondo, M., Seki, K. *Angew. Chem., Ed. Engl.*, 39 (2000) 2082-2084.
- [34]. Zhao, Y., Hong, M., Liang, Y., Cao, R., Li, W., Weng, J., Lu, S. *Chem. Commun.*, (2001)1020-1021.
- [35]. Liu, R., Xiong, C., Zhao, S., Wu, J., Li, Q., Fang, D. *Inorg. Chem. Commun.*, 22 (2012) 104–107.
- [36]. Shibata, Y. *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo.*, 37 (1916) 1–31.
- [37]. Batten, S. R., Neville, S.M., Turner, D.R. "*Coordination Polymers, Design, Analysis and Application*". The Royal Society of Chemistry, 2009, Cambridge, UK.
- [38]. Hoffman, H.A., Chakrabarti, L., Dumont, M. F., Sandler, A. D., Fernandes, R. *RSC Adv.*, 4 (2014) 29729-29734.
- [39]. Powell, H. M., Rayner, J. H. *Structure of Molecular Compounds. Part X.* (1952) 319-327.
- [40]. Iwamoto, T., Miyoshi, T., Miyamoto, T., Sasaki, Y., Fujiwara, S. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40 (1967) 1174.
- [41]. Iwamoto, T., Nakano, T., Morita, M., Miyoshi, T., Miyamoto, M., Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta.*, 2 (1968) 313.
- [42]. Walker G., Hawthorne, D. G. *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 166.
- [43]. Yaghi, O.M., Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 8571-8572.
- [44]. Batten, S.R., Champness, N. R., Chen, X-M., Garcia-Martinez, J. *CrystEngComm.* 14 (2012) 3001-3004.
- [45]. Batten, S.R., Champness, N. R., Chen, X-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S. *Pure Appl. Chem.*, 85 (2013) 1715–1724.
- [46]. Janiak, C. *Dalton Trans.*, (2003) 2781-2804.
- [47]. https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination_polymer. [Online]
- [48]. https://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic_framework. [Online]
- [49]. Robin Y. A., Fromm K. M. *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 2127–2157.
- [50]. Leong, W. L., Vittal, J. J. *Chem Rev.*, 111 (2011) 688-764.
- [51]. Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1035–1043.
- [52]. Blatov, V. A., O'Keeffe, M., Proserpio, D. M. *CrystEngComm.*, 12 (2010) 44–48.
- [53]. Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Solid State Sciences.*, 5 (2003) 73–78.
- [54]. <http://topospro.com/history.php>. [Online]
- [55]. Kirillov, A. M. *Coord. Chem. Rev.*, 255 (2011) 1603–1622.
- [56]. Jin, S., Chen, W., Qiu, H. *Cryst. Growth. Des.*, 7 (2007) 2071-2079.
- [57]. Qi, Z-P., Li, P-Y., Chen, L., Li, C-J., Liu, W-B., Cheng, X., Kang, Z-H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 639 (2013) 424–429.
- [58]. Lin, J-G., Qiu, L., Wang, F-M., Lu, C-S., Meng, Q-J., Wuc, P-H. *Inorg. Chem. Commun.*, 13 (2010) 175–178.
- [59]. Massoud, S. S., Mautner, F.A., Louka, F.R., Obaid, Y. K., R., Vicente., Ribas, J., Fisher, R-C. *Dalton Trans.*, 42 (2013) 3968–3978.
- [60]. Zeng, Y-F., Hu, X., Liu, F-C., Bu, X-H. *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 469–480.
- [61]. Ray, S., Konar, S., Jana, A., Jana, S., Patra, A. *Polyhedron.*, 33 (2012) 82–89.
- [62]. Saghatforoush, L., Matarranz, L. V., Chalabian, F., Ghammamy, S., Katouzian, F. *J. Chem. Sci.*, 124 (2012) 577–585.
- [63]. Mautner, F.A., Louka, F. R., Hofer, J., Spell, M., Lefevre, A., Guilbeau, A.E., Massoud, S. S. *Cryst. Growth. Des.*, 13 (2013) 4518–4525.
- [64]. You, Z-L., Wang, X-L., Zhang, J-C. *Struct. Chem.*, 22 (2011) 1297–1302.

- [65]. Rahaman, S. H., Ghosh, R., Fun, H. K., Ghosh, B. K. *Struct Chem.*, (2006) 553–559.
- [66]. Rahaman, S.H., Ghosh, R., Ghosh, B. K. *Inorg. Chem.Comm.*, 9 (2006) 1011–1014.
- [67]. Gou, L., Wu, Q. R., Hu, H-M., Qin, T., Xue, G. L., Yang, M. L. *Polyhedron.*, 27 (2008) 1517–1526.
- [68]. Gu, W., Xie, C. Z., Bian, H. D., Chen, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z.H. *J.Coord.Chem.*, 56 (2003) 427–431.
- [69]. Ghosh, R., Rahaman, Sk. H., Rosair, G. M., Gosh, B. K. *Inorg. Chem.Comm.*, 10 (2007) 61–65.
- [70]. You, Z. L., Jiao, Q. Z., Niu, S. Y., Chi, J. Y. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 632 (2006) 2486–2490.
- [71]. Liu, J. H., Wu, X-Y., Zhang, Q, Z., He, Z. *J.Coord.Chem.*, 60 (2007) 1373–1379.
- [72]. Saghatforoush, L. A., Telfer, S. G., Chalabian, F., Mehdizadeh, R., Golbedaghi, R., Shahverdizadeh, G.H. *J.Coord.Chem.*, 64 (2011) 2186–2201.
- [73]. Chen, Z.L., Jiang, C.F., Yan, W. H., Liang, F. P., Batten, S. R. *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 4674–4684.
- [74]. Li, C.Y., Li, P. F., Jin, H. M. *Acta Cryst.*, E65 (2009) m502.
- [75]. Wang, Z.X., Lib, X.B., Suna, B.W. *Acta Cryst.*, E64 (2008) m792–m793.
- [76]. Abu-Youssef, M.A.M. *Polyhedron.*, 24 (2005) 1829–1836.
- [77]. Chen, F., Wu, M. F., Liu, G. N., Wang, M.S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 4982–4991.
- [78]. Mautner, F. A., Abu-Youssefb, M. A. M., Goher, M. A. S. *Polyhedron.*, 16 (1997) 235–242.
- [79]. He, Y.C., Guo, J., Zhang, H. M., Ma, J.F., Liu, Y.Y. *CrystEngComm.*, 16 (2014) 5450–5457.
- [80]. Cui, P., Chen, Z., Gao, D., Zhao, B., i Shi, W., Cheng, P. *Cryst.Growth.Des.*2010, Vol. 10, pp. 4370–4378.
- [81]. Guo, W., Yang, Y.Y., Du, M. *Inorg. Chem.Comm.*, 13 (2010) 863–866.
- [82]. Xiong, R-G., Xue, X., Zhao, H., You, X-Z., Abrahams, B.F., Xue, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 3800–3803.
- [83]. Zhai, Q-G ., Wu, X-Y., Chen, S-M., Lu, C-Z., Yang, W-B. *Cryst.Growth.Des.*, 6 (2006) 2126–2135.
- [84]. Wu, B-D., Bi, Y-G., Zhou, M-R., Zhang, T-L., Yang, L. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 640 (2014) 1467–1473.
- [85]. Lin, H-M., Chang, T-Y. *Cryst.Growth.Des.*, 9 (2009) 2988–2990.
- [86]. Dong, R., Chen, X., Li, Q., Hu, M., Huang, L., Li, C., Shen, M., Deng, H. *CrystEngComm.*, 17 (2015) 1305–1317.
- [87]. Wang, S-H., Zheng, F. K., Wu, M.F., Liu, Z.F., Chen, J. *Inorg. Chem.Comm.*, 24 (2012) 186–189.
- [88]. Liu, J-J., He, X., Shao, M., Li, M-X. *Inorg. Chem.Comm.*, 12 (2009) 972–974.
- [89]. Qian, H-F., Dai, Y., Geng, J., Wanga, W., Wang, C., Huang, W. *Polyhedron*, 63 (2014) 314–320.
- [90]. Goher, M.A.S., Mautner, F.A., Gatterer, K., Abu-Youssef, M.A.M., Badar, A.M.M., Sodin, B., Gspan, C. *J. Mol. Struct.*, 876 (2008) 199–205.
- [91]. Wua, B-D., Bia, Y-G., Zhoua, Z-N., Yanga, L., Zhang and J-G., Zhang, T. L. *J.Coord.Chem.*, 66 (2013) 3014–3024.
- [92]. Guo, Y., Cai, H., Li, J., Wan, G. *Acta Cryst.*, E64 (2008) m784.
- [93]. Goher, M.A.S., Mautner, F.A., Hafez, A.K., Abu-Youssef, M. A. M., Gspan, C., Badr, A. M. A. *Polyhedron*, 22 (2003) 975–979.
- [94]. Goher, M.A.S., Mautner, F.A., Abu-Youssef, M. A. M., Hafez, A.K., Badr, A. M. A., Gspan, C. *Polyhedron*, 22 (2003) 3137–3143.
- [95]. Mautner, F.A., Scherzer, M., Berger, C., Fischer, R.C. *Polyhedron*, 85 (2015) 329–336.
- [96]. Abu-Youssef, M.A.M., Langer, V. *Polyhedron*, 25 (2006) 1187–1194.

- [97]. Tang, Z., Zhang, J-G., Liu, Z-H., Zhang, T-L., Yang, L., Qiao, X-J. *J. Mol. Struct.*, 1004 (2011) 8–12.
- [98]. Goher, M.A.S., Mautner, F.A., Abu-Youssef, M. A. M., Hafez, A.K., Badr, A. M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 3309–3312.
- [99]. Shia, X-S., Liua, C-S., Lia, J-R., Guo, Y., Zhou, J-N., Bu, X-H. *J. Mol. Struct.*, 754 (2005) 71–76.
- [100]. Roy, S., Bhaumik, P. K., Harms, K., Chattopadhyay, S. *Polyhedron*, 75 (2014) 57–63.
- [101]. Chand, B.; Ray, U.; Mostafa, G.; T-H., Lu. *Polyhedron* 23 (2004) 1669–1676.
- [102]. He, X., Lu, C-Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004) 2583-2586.
- [103]. Song, P-C., Song, W-C., Tao, Y., Hu, T-L., Zeng, Y-F. *Solid State Sciences.*, 12, (2010) 1357-1363.
- [104]. Xua, H., Huang, L-F., Guoa, L-M., Zhang, Y-G., Ren, X-M., Song, Y., Xie, J. *J. Lumin.* 2008, Vol. 128, pp. 1665–1672.
- [105]. ABU-YOUSSEF, M. A. M. *J.Coord.Chem.*, 58 (2005) 1377–1386.
- [106]. Chen, F., Zheng, F-K., Liu, G-N., Wu, M-F., Guo, G-C. *Acta Cryst.* E66 (2010) m758.
- [107]. Mautner, F.A., Berger, C., Dartez, M. J., Nguyen, Q. L., Favreau, J., Massoud, S.S. *Polyhedron.*, 69 (2014) 48–54.
- [108]. Meng, Z-S., Yun, L., Zhang, W-X., Hong, C-G., Herchel, R., Ou, Y-C., Leng, J-D., Peng, M-X., Li, Z-J., Tong, M-L. *Dalton Trans.* (2009) 10284–10295.
- [109]. Machura, B., Świtlicka, A., Nawrot, I., Mroziński, J., Michalik, K. *Polyhedron.*, 30 (2011) 2815-2823.
- [110]. Mondal, N., Saha, M.K., Mitra, S., Gramlich, V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3218–3221.
- [111]. Yue, Y-F., Gao, E-Q., Bai, S-Q., Hea, Z., Yan, C-H. *CrystEngComm.*, 6 (2004) 549–555.
- [112]. Satapathi, S., Choubey, S., Bhar, K., Chattopadhyay, S., Mitra, P., Slawin, A.M.Z., Ghosh, B. K. *Inorganica Chimica Acta.*, 384 (2012) 37–46.
- [113]. Wang, C-C., Kuo, C-T., Lee, G-H. *Journal of the Chinese Chemical Society.*, 53 (2006) 1285–1289.
- [114]. Luo, Y-H., Wu, D-E., Ge, S-W., Li, Y., Sun, B-W. *RSC Adv.*, 4 (2014) 11698–11704.
- [115]. Liang, G., Liu, Y., Zhang, X., Yi, Z. *CrystEngComm.*, 16 (2014) 9896–9906.
- [116]. Sun, P-P., Chen, Q., Zhu, X., Li, B.L., Li, H-Y. *Polyhedron*, 52 (2013) 1009–1015.
- [117]. Guo, X., Li, Z., Yue, C., Li, G., Gao, Y., Zhu, Y. *Polyhedron*, 29 (2010) 384–390.
- [118]. Chen, H-J., Chen, X-M., Zhou, D-Y., Zhou, Y-C. *Supramolecular Chemistry.*, 14 (2002) 21-26.
- [119]. Mautner, F.A., Gspan, C., Goher, M.A. S. *Monatshefte fur Chemie.*, 136 (2005) 107–117.
- [120]. Cui, G-H., Peng, X., Dong, G-Y., Li, F-F. *Chin.J.Struct.Chem.*, 28 (2009) 1265.
- [121]. Li, H-Y., Sun, P-P., Li, B-L. *Acta Cryst.*, E68 (2012) m253–m254.
- [122]. Goher, M.A.S., Hafez, A.K., Abu-Youssef, M. A. M., Badr, A. M. A., Gpan, C., Mautner, F.A. *Polyhedron.*, 23 (2004) 2349–2356.
- [123]. Zhang, Y-M., Wang, L-Y., Li, B-L., Yang, Y-H., Zhang, Z. *J. Mol. Struct.*, 875 (2008) 527–539.
- [124]. Mautner, F.A., Goher, M.A.S., Moustafa, H. E., Abu-Youssef, M.A.M., Oehrstroem, L. *Polyhedron.*, 26 (2007) 2703–2712.
- [125]. Hou, H., Song, Y., Xu, H., Wei, Y., Fan, Y., Zhu, Y., Li, L., Du, C. *Macromolecules.* 36 (2003) 999-1008.
- [126]. Mautner, F.A., Scherzer, M., Berger, C., Fischer, R. C., Vicente, R., Massoud, S.S. *Polyhedron.*, 85 (2015) 329–336.
- [127]. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. *Ed, Angew. Chem. Int.*, 43 (2004) 2334 –2375.
- [128]. Noro S., Kitagawa S., *Progress in Polymer Science.*, 34 (2009) 240–279.

- [129]. Das, S., .Roy, S., Bhar, K., Mitra, P., Ghosh, R., Ghosh, B.K. *J.Indian Chem.Soc.* 90 (2013) 301-307.
- [130]. Das, S., Satapathi, S., Roy, S., Bhar, K., Mitra, P., Ghosh, B. K. *J. Mol. Struct.*, 982 (2010) 113–120.
- [131]. Majumder, A., Pilet, G., Garland Rodriguez, M.T., Mitra, S. *Polyhedron.*, 25 (2006) 2550–2558.
- [132]. Das, S., Bhar, K., Fun b, H-K., Chantrapromma, S., Ghosh, B.K. *Inorganica Chimica Acta.*, 363 (2010) 784–792.
- [133]. Khan, S., Bhar, K., Adarsh, N.N., Mitra, P., Ribas, J., Ghosh, B.K. *J. Mol. Struct.*, 1004 (2011)138–145.
- [134]. Banu, K.S., Mondal, S., Guha, A., Das, S., Chattopadhyay, T. *Polyhedron.*, 30 (2011) 163–168.
- [135]. Wang, Y.F., .Li, S.H., Wang, L.Y. *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)*, 37 (2011) 868-871.
- [136]. Luo, J., Hong, M., Weng, J., Zhao, Y., Cao, R. *Inorganica Chimica Acta.*, 329 (2002) 59–65.
- [137]. Biswas, M., Rosair, G. M., Pilet, G., Salah, M., Fallah, E. *Polyhedron.*, 26 (2007) 123–132.
- [138]. Luo, Y-H., Ma, Y-T., Bao, Q-Q., Sun, B-W. *J Chem Crystallogr.*, 42 (2012) 628–632.
- [139]. Ding, B., Yi, L., Wang, Y., Cheng, P., Liao, D-Z., Yan, S-P., Jiang, Z-H., *Dalton Trans.* (2006) 665–675.
- [140]. Niu, C-Y., Hu, X-J., Zheng, X-F., Wan, X-S., Kou, C-H., *Synth.React.Inorg.,Met.-Org.,Nano-Met.Chem.* 42 (2012) 525-531.
- [141]. Wang, W.R., Hong, M., Luo, J., Cao, R., Shi, Q., Weng, J., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2904-2912.
- [142]. Tonzing, D. S., Batten, S. R., Murray, K. S., *J. Mol. Struct.*, 796 (2006) 63–68.
- [143]. Chakraborty, P., Mondal, S., Das, S., Jana, A. D., Das, D., *Polyhedron*, 70 (2014) 11–19.
- [144]. Ding, B., Li, J., Yang,E-C ., Wang, X-G., Zhao, X-J. Z., *Anorg. Allg. Chem.*, 633 (2007) 1062-1065.
- [145]. Zheng, L.-L., *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.)*, 26 (2010) 279-284.
- [146]. Wang, S-W., Zhang, Y-M., Li, B-L., Zhang, Y. *J.Coord.Chem.*, 59 (2006) 1443-1449.
- [147]. Dua, M., Wanga, Q., Wanga, Y., Zhaoa, X-J., Ribasb, J., *Journal of Solid State Chemistry.*, 179 (2006) 3926–3936.
- [148]. Das, K., Konar, S., Jana, A., Barik, A.K., Roy, S., Kar, S.K. *J. Mol. Struct.*, 1036 (2013) 392–401.
- [149]. Luo, J-H., Hong, M-C., Cao, R., Liang, Y-C., Zhao, Y-J. *Polyhedron.*, 21 (2002) 893-898.
- [150]. Zheng, X-F., Niu, C-Y., Feng, C.L., Wan, X-S., Kou, C-H. *Acta Cryst.*, E64m (2008) 1037–m1038.
- [151]. Chattopadhyay, T., Banerjee, A., Banu, K.S., Suresh, E., Netahji, M., Birarda, G., Zangrando, E., Das, D., *Polyhedron.*, 27 (2008) 2452–2458.
- [152]. Yue, Y-F., Gao, E-Q., Fang, C-J., Xu, S., Yan, C-H. *J. Mol. Struct.* 841 (2007) 67–72.
- [153]. Albada, G.A., van der Horts, M.G., Teat, S.J., Gamez, P., Roubeau, O., Mutikainen, I., Turpeinen, U., Reedijk, J., *Polyhedron.*, 28 (2009) 1541–1545.
- [154]. Zhang, Y., Wang, Z-H., Zhang, Y-P., Li, B-L., *Acta Cryst.*, E61 (2005) m2722–m2725.
- [155]. Gao, E-Q., Wang, Z-M., Liaoa, C-S., Yan, C-H. , *New J. Chem.*, 26 (2002) 1096–1098.
- [156]. Gao, E-Q., Bai, S-Q., Wanga, Z-M., Yan, C-H.,*Dalton Trans.*, (2003) 1759-1764.
- [157]. Du, M., Wang, Q., Li, C-P., Zhao, X-J., Ribas, J., *Cryst.Growth.Des.* 10 (2010) 3285–3296.
- [158]. Li, B-Z., Liu, X-G., Wang, Z-H., Li, B-L., *Acta Cryst.*, C62 (2006) m10-m12.

- [159]. Ghosh, A.K., Ghoshal, D., Drew, M.G.B, Mostafa, G., Chaudhuri, N.R., *Struct Chem.* 17 (2006) 85–90.
- [160]. Xu, B., Lu, J., Cao, R., *Cryst.Growth.Des.*, 9 (2009) 3003–3005.
- [161]. Senchyk, G.A., Lysenko, A.B., Rusanov, E. B., Chernega, A. N., Krautscheid, K., Domasevitch, K.V., *Inorganica Chimica Acta.*, 362 (2009) 4439–4448.
- [162]. Wang, R., Han, L., Xu, L., Gong, Y., Zhou, Y., Hong, M., Chan, A.S.C., *Eur.J.Inorg.Chem.*, (2004) 3751–3763.
- [163]. Sun, X-J., Xu, L-Y., Ge, J-F., Xu, Q-F., Lu, J.M., *Polyhedron.*, 30 (2011) 997–1003.
- [164]. Luo, J., Hong, M., Wang, R., Cao, R., Shi, Q., Weng, J. *Eur. J. Inorg. Chem*, (2003) 1778–1784.
- [165]. Hong, M., Rong, C., Jun-Hua, L., Qian, S., Ruihu, W., Jiabao, W., *Private Communication*. 2004.
- [166]. Guo, W., Jiang, C-H., Guo, Y-M., *Inorganica Chimica Acta.*, 405 (2013) 128–133.
- [167]. Li, H., Wang, H., Wang, H., Li, B., *Inorg. Chem.Comm.*, 14 (2011) 49–51.
- [168]. Sarkar, B.N., Bhar, K., Chattopadhyay, S., Das, S., Mitra, P., Ghosh, B.K., *J. Mol. Struct.*, 963 (2010) 35–40.
- [169]. Mondal, A., Mostafa, G., Ghosh, A., Laskar, I. R., Chaudhuri, N.R., *J. Chem. Soc., Dalton.* (1999) 9–10.
- [170]. Bose, D., Rahaman, S.H., Ghosh, R., Mostafa, G., Ribas, J., Hung, C.H., Ghosh, B.K., *Polyhedron.*, 25 (2006) 645–653.
- [171]. Wrzeszcz, G. Heterometaliczne związki koordynacyjne wybranych metali 3d elektronowych otrzymywane w oparciu o tris(szczawiano)chromian(III), tris(histaminiano)kobalt(III) i heksa(tiocyanianp-N)chromian(III). Toruń, 2005.
- [172]. Zhang, H., Wang, X., Zhang, K., Teo, B.K., *Coord. Chem. Rev.*, 183 (1999) 157–195.
- [173]. Gwaram, N. S., Khaledi, N. A. I., Ali, H.M., *Acta Cryst.*, E67 (2011) m251.
- [174]. Satapathi, S., Das, S., Bhar, K., Kumar, R.K., Maji, T.K., Ghosh, B.K. *Polyhedron.*, 30 (2011) 387–396.
- [175]. Banerjee, S., Wu, B., Lassahn, P-G., Janiak, C., *Inorganica Chimica Acta.*, 358, (2005) 535–544.
- [176]. Ercan, F., Arici, C., Ulku, D., Kurtaran, R., Aksu, M., Atakol, O., 2004. *Z.Kristallogr.*, 219 (2004) 295.
- [177]. Rahaman, S. H., Ghosh, R., Mostafa, G., Ghosh, B.K., *Inorg. Chem.Comm.*, 8 (2005) 1137–1140.
- [178]. Dang, D., Sun, J., Bai, Y., Gao, H., Shang, W., *J Chem Crystallogr.*, 39 (2009) 683–687.
- [179]. Shi, Q., Xu, L., Ji, J., Li, Y., Wang, R., Zhou, Z., Cao, R., Hong, M., Chan, A. S.C. *Inorg. Chem.Comm.*, 7 (2004) 1254–1257.
- [180]. Shaker, S.A., Khaledi, H., Ali, H.M. *Acta Cryst.*, E66 (2010) m1464.
- [181]. Woehlert, S., Boeckmann, J., Jess, I., Naether, C. *CrystEngComm.*, 14 (2012) 5412–5420.
- [182]. Neumann, T., Jess, I., Näther, C. Z., *Anorg. Allg. Chem.*, 641 (2015) 622–626.
- [183]. Taniguchi, M., Sugita, Y., Ouchi, A., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 59 (1986) 2299.
- [184]. Werner, J., Jess, I., Nather, C., *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.*, 68 (2013) 643.
- [185]. Moon, H-S., Kim, C-H., Lee, S-G., *Acta Cryst.*, C56 (2000) 425–426.
- [186]. Banerjee, S., Drew, M.G.B., Ghosh, A. *Polyhedron.*, 22 (2003) 2933–2941.
- [187]. Wöhlert, S., Jess, I., Näther, C. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 639 (2013) 385–391.
- [188]. Hassnoot, J. G., De Keyzer, G. C. M., Verschoor, G., C. *Acta Cryst.*, C93 (1983) 1207–1209.
- [189]. Taniguchi, M., Sugita, Y., Ouchi, A., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 60 (1987) 1321.
- [190]. Taniguchi, M., Ouchi, A., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 60 (1987) 4172–4174.

- [191]. Woehlert, S., Jess, I., Naether, C., *Acta Cryst.*, E69 (2013) m195.
- [192]. Yanga, Z.N., Sun, T.T. *Acta Cryst.*, E64 (2008) m1327.
- [193]. Wang, L.K., Shen, Y.F., Li, H.J., Zhao, X.Y., Zheng, Z., Zhou, H.P., Wu, J-Y., Tian, Y-P. *J. Mol. Struct.*, 1068 (2014) 182–188.
- [194]. Sun, W-W., Tian, C-Y., Yue, Q., Gao, E-Q. *J. Mol. Struct.*, 920 (2009) 189–195.
- [195]. Wöhlert, S., Jess, I., Näther, C. *Inorganica Chimica Acta.*, 407 (2013) 243–251.
- [196]. Kong, L., Li, W-J., Li, X-L., Geng, W-Q., Hao, F-Y., *Polyhedron*, 29 (2010) 1575–1582.
- [197]. Yang, G., Raptis, R.G., Šafár, P., *Cryst.Growth.Des.*, 8 (2008) 981–985.
- [198]. Werner, J., Boeckmann, J., Näther, C. Z., *Anorg. Allg. Chem.*, 638 (2012) 2257–2264.
- [199]. Zhou, Y-X., Yuan, R-F., Fan, C-L., Liu, L-E., *J.Coord.Chem.*, 65 (2012) 3133-3146.
- [200]. Werner, J., Reinert, T., Jessa, I., Naether, C., *Acta Cryst.*, E70 (2014) m403–m404.
- [201]. Adriaanse, J. H., Askes, S. H.C., van Bree, Y., van Oudheusden, S., Bos, E. D., *Polyhedron.*, 28 (2009) 3143–3149.
- [202]. Yang, G., Zhu, H-G., Liang, B-H., Chen, X-M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 580–585.
- [203]. Taniguchi, M., Sugita, Y., Ouchi, A., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 60 (1987) 1321.
- [204]. Marsh, R.E., Kapon, M., i Hu, S., Herbstein, F.H., *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.*, 58 (2002) 62.
- [205]. Suh, S-W., Kimb, C-H., Kima, I. H., *Acta Cryst.*, E63 (2007) m2177.
- [206]. Chemli, R., Kamouna, S., Roisnelb, T., *Acta Cryst.*, E69 (2013) m292–m293.
- [207]. Sekiya, R., Nishikiori, S. *Chem.Lett.*, 34 (2005) 1076.
- [208]. Liu, C.Q., Xieb, L.M., Zhao, M.G. *Acta Cryst.*, E65 (2009) m1211.
- [209]. Jia, H-L., Li, G-H., Ding, H., Gao, Z-M., Zeng, G., Yu, J-H. *RSC Adv.*, 3 (2013) 16416–16425.
- [210]. Zuckerman-Schpector, J., Castellano, E.E., Mauro, A.E., Muraoko, T.K. *Acta Cryst.*, C44 (1988) 1207-1209.
- [211]. Sain, S., Maji, T.K., Mostafa, G., Lu, T-H., Chaudhuri, N.R. *J.Coord.Chem.*, 56 (2003) 1157-1168.
- [212]. Soudi, A.A., Ramazani, A., Marandi, F.,Morsali, A., *J.Coord.Chem.*, 60 (2007)1427-1433.
- [213]. You, Z-L., Han, X., Zhang, G-N., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634 (2008) 142-146.
- [214]. Shvelashvili, A., Kvitashvili, A., Shchedrin, B., Hvoles, A., Tschanturia, L., *Latv.PSR Zinat.Akad.Vestis,Khim.Ser.* (1974) 655.
- [215]. Yang, G., S.W.Ng., *Private Communication CCDC /YAFRON/*. 2004.
- [216]. Wei, K-J., Ni, J., Xie, Y-S., Liu, Q-L., *Inorg. Chem.Comm.*, 10 (2007) 279–282.
- [217]. Das, S., Bhar, K., Chattopadhyay, S., Mitra, P., Smith, V.J., Barbour, L.J., Ghosh, B.K., *Polyhedron.*, 38 (2012) 26–35.
- [218]. Groeneveld, L.R., Vos, G., Verschoor, G.C., Reedijk, J., *Chem.Comm.*, 620 (1982)
- [219]. Banerjee, A., Maiti, P., Chattopadhyay, T., Banu, K-S., Ghosh, M., Suresh, E., Zangrando, E., Das, D., *Polyhedron.*, 29 (2010) 951–958.
- [220]. Yi, L., Ding, B., Zhao, B., Cheng, P., Liao, D-Z., Yan, S.P., Jiang, Z.H., *Inorg. Chem.* 43 (2004) 33-43.
- [221]. Chu, Z-L., Zhu, H-B., Hu, D-H., Huang, W., Gou, S.-H. *Cryst.Growth.Des.* 8 (2008) 1599–1604.
- [222]. Yang, G., S.W.Ng., *Private Communication CCDC /YAFRED/*. 2004.
- [223]. Liu, X-M., Wang, B-Y., Xue, W., Xie, L-H., Zhang, W-X., Cheng, X-N.,Chen, X-M., *Dalton Trans.*, 41 (2012) 13741-13746.
- [224]. Degtyarenko, A.S., Domasevitch, K.V., *Acta Cryst.*, C69 (2013) 219–224.
- [225]. Li, G-B., Liu, J-M., Cai, Y-P., Su, C-Y., *Cryst. Growth Des.*, 11 (2011) 2763–2772.

- [226]. Chen, J., Goodgame, D.M. L., Menzer, S., Williams, D.J., *Polyhedron.*, 16 (1997) 1679-1687.
- [227]. Barszcz, B., Masternak, J., Sawka-Dobrowolskab, W., *Dalton Trans.*, 42 (2013) 5960–5963.
- [228]. Boeckmann, J., Jeß, I., Reinert, T., Näther, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011) 5502–5511.
- [229]. Govor, E.V., Lysenko, A. B., Domasevitch, K. V., Rusano, E.B., Chernega, A.N., *Acta Cryst.*, C64 (2008) m117-m120.
- [230]. Cordes, D.B., Hanton, L.R., Spicer, M.D., *Cryst.Growth.Des.*, 7 (2007) 328-336.
- [231]. Wohllert, S., Peters, L., Nather, C., *Dalton Trans.*, 42 (2013) 10746–10758.
- [232]. Dang, D.B., Li, M.M., Bai, Y., Ning, R-Q. *Synthetic Metals.*, 162 (2012) 2075– 2080.
- [233]. Marsh, R.E., Schomaker, V., *Inorg.Chem.*, 18 (1979) 2331-2336.
- [234]. Cannas, M., Carta, G., Cristini, A., Marongiu, G., *Inorg.Chem.*, 16 (1977) 228-230.
- [235]. Dang, D.B., Li, M-M., Bai, Y., Zhou, M., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 103 (2013) 101–107.
- [236]. Mondal, A., Mostafa, G., Ghosh, A., Chaudhuri, N.R., *J.Chem.Res.*, 570 (1998).
- [237]. Mostafa, G., Mondal, A., Laskar, I.R., Welch, A.J., Chaudhuri, N.R., *Acta Cryst.*, C56 (2000) 146-148.
- [238]. Mondal, A., Mostafa, G., Ghosh, A., Laskar, I.R., Chaudhuri, N.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 9–10.
- [239]. Shi, X., Tan and D., Liu, Y., Liang, G., Zhang, X., *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 134–139.
- [240]. Sheldrick, G.M. SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany. 1997.
- [241]. Sheldrick, G.M., *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112.
- [242]. Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edfinton, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., Wood, P.A., *J.Appl.Crystallogr.*, 41(2008) 466–470.
- [243]. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., *J. A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision D.01, Gaussian Inc.* 2004.
- [244]. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A. *GAUSSIAN-09 Inc.* 2009.
- [245]. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [246]. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.
- [247]. Hay, P. J., Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 299.
- [248]. Eichkom, K., Weigend, F., Treutler, O., Ahlrichs, R., *Theor. Chem. Acc.*, 97 (1997)
- [249]. Hehre, W. J., Ditchfield, R., Popie, J. A., *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2257.
- [250]. Casida, M. E. [w:] Seminario, J. M. (red.),. Recent Developments and Applications in Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry, Elsevier. Amsterdam - New York, 1996.
- [251]. Cancès, M. T., Mennucci, B., Tomasi, J., *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 3032.
- [252]. De Silva, C-R., Maeyer, J-R., Dawson, A., Zheng, Z., *Polyhedron.*, 26 (2007) 1229-1238.
- [253]. Ionova, G., Raber, C., Guillaumont, R., Ionov, S., Madic, C., Krupa, J-C., Guillaneux, D., *New J. Chem.*, 26 (2002) 234-242.
- [254]. Yan, C., Chen, Q., Chen, L., Feng, R., Shan, X., Jiang, F., Hong, M., *Aust. J. Chem.*, 64 (2011) 104–118.
- [255]. Wu, G., Wang, X-F., Guo, L., Li, H-H., *J. Chem. Crystallogr.*, 41 (2011) 1071–107.
- [256]. Glaser, T., Lügger, T., Fröhlich, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 394-400.
- [257]. Padgett, C. W., Pennington, W. T., Hanks, T. W., *Cryst.Growth.Des.*, 5 (2005) 734-744.

- [258]. Osborne, R. R., McWhinnie, W. R., *J. Chem. Soc.*, (1967) 2075-2078.
- [259]. Serna, Z., Barandika, G., Cortés, R., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I., *Polyhedron.*, 18 (1999) 249-255.
- [260]. Crowder, K. N., Garcia, S. J., Burr, R. L., North, J. M., *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 72-78.
- [261]. Yang, G., Zheng, S.-L., Chen, X.-M., Lee, H. Kay., Zhou, Z.-Y., Mak, T. C.W., *Inorg. Chim. Acta.*, 303 (2000) 86-93.
- [262]. Katsoulakou, E., Lalioti, N., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Manessi-Zoupa, E., Perlepes, S. P., *Inorg.Chem.Comm.*, 5 (2002) 719-723.
- [263]. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York : 4th ed., J. Wiley, 1986.
- [264]. Cortés R., *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 677-683.
- [265]. Ray, M., Ghosh, A., Bhattacharya, R., Mukhopadhyay, G., Drew, M. G. B., Ribas, J., *Dalton Trans.*, 252 (2004)
- [266]. Ray, M., Ghosh, A., Chaudhuri, S., Drew, M. G. B., Ribas, J., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3110.
- [267]. Von Koehler, H., Kolbe, A., Lux, G., *Z. anorg. allg. Chem.*, 428 (1977) 103-112.
- [268]. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd edition, 2006.
- [269]. Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Bofill, M., Alemany, P., Alvarez, S., Pinsky, M., Avnir, D. SHAPE program, version 1.1b. Barcelona : s., 2003.
- [270]. Kleywegt, G. J., Wiesmeijer, W. G. R., Van Driel, G. J., Driessen, W. L., Reedijk, J., Noordik, J. H., *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* 1985, pp. 2177-2184.
- [271]. Kulkarni, P., Padhye, S., Sinn, E., Anson, Ch. E., Powell, A.K., *Inorg. Chim. Acta.*, 332 (2002) 167.
- [272]. Kulkarni, P., Padhye, S., Sinn, E., *Inorg. Chim. Acta.*, 321 (2001) 93.
- [273]. Zhang, L., Tang, L-F., Wang, Z-H., Du, M., Julve, M., Lloret, F., Wang, J-T., *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 3619-3622.
- [274]. Esmhosseini, M., Safari, N., Amani, V., *Acta Cryst.*, E66 (2010) m1434–m1435.

8. ŻYCIORYS I DOROBK NAUKOWY

Imię i nazwisko:

Iwona Nawrot

Email:

iwona20.11@gmail.com

Data i miejsce urodzenia:

20.11.1985, Jaworzno, Polska

WYKSZTAŁCENIE:

do 10/2015	Stacjonarne czteroletnie studia doktoranckie w Instytucie Fizyki UŚ w Katowicach
10/2004-6/2010	Studia magisterskie jednolite na kierunku Chemia, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach. Specjalizacja: Fizykochemia faz skondensowanych. Uzyskanie tytułu magistra.
10/2007-11/2009	Studia magisterskie uzupełniające na kierunku Biotechnologia, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach. Specjalizacja: Biotechnologia roślin i mikroorganizmów. Uzyskanie tytułu magistra.
10/2004-6/2007	Studia licencjackie na kierunku Biotechnologia, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach. Uzyskanie tytułu licencjackiego.

STYPENDIA I PROJEKTY BADAWCZE:

- 09/2013-09/2015** Stypendium „Doktoris – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”
- 10/2012** Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, dla najlepszych doktorantów
- 1/07/2012-30/09/2012** Stypendium programu DAAD na krótkie pobyty badawcze dla doktorantów, w Niemczech. Odbycie projektu badawczego w zakładzie Chemii Strukturalnej i Nieorganicznej w Heinrich Hein Universität w Düsseldorfie. Temat projektu: „Synthesis, structural, spectroscopic and luminescence properties of new zinc and cadmium coordination polymers with polycarboxylates as a buildings blocks”.
- 10/2011-10/2013** Stypendium programu UPGOW (Uniwersytet partnerem gospodarki opartej na wiedzy), stypendium dla najlepszych doktorantów UŚ, stypendium projakościowe UŚ
- 4/2008-9/2008** Stypendium programu Socrates Erasmus, projekt z zakresu biologii molekularnej, Instytut Biologii, Zakład Mikrobiologii, Alberts-Ludwig Universität Freiburg im Breisgau, Niemcy

DOŚWIADCZENIE ZAWODOWE:

- 06/2014- 08/2014** Udział w grantie finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Tytuł Projektu: ”Otrzymywanie kompleksów Renu, Platyny i Złota- katalizatorów oraz nanomateriałów dla organicznej elektroniki”
- 10/2014-12/2014**
- 11/2010-10/2011** Praca na stanowisku asystent, Instytut Chemii, Zakład Krystalografii, Uniwersytet Śląski w Katowicach. Prowadzenie zajęć dydaktycznych dla studentów.

INNE:

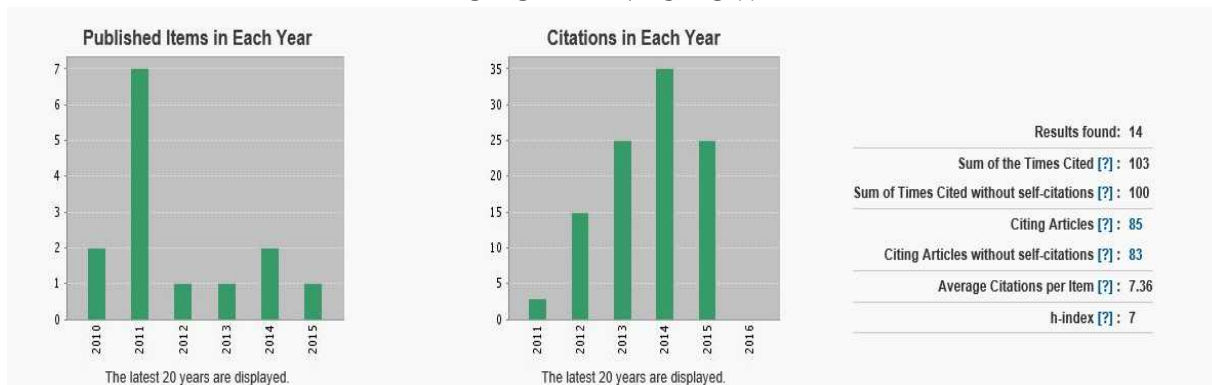
Znajomość języków obcych

Język niemiecki (bardzo dobra, ZD), język angielski (dobra)

Kursy i szkolenia

Kurs z zakresu prowadzenia własnej działalności gospodarczej,
Kurs z zakresu tworzenia zgłoszeń patentowych

DOROBIEK NAUKOWY



a) PUBLIKACJE NAUKOWE

1. B. Machura, A. Świtlicka, **I. Nawrot**, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz
"Cu(N-N)₂Cl₂ and Cu(N-N-N)Cl₂ and HgCl₂ building blocks in the synthesis of coordination compounds - X-Ray studies and magnetic properties", Journal of Solid State Chemistry, 183 (2010) 2012-2020
2. B. Machura, A. Świtlicka, **I. Nawrot**, K. Michalik
"Tricarbonyl rhenium complex of 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) - synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray structure and DFT calculations", Inorganic Chemistry Communications, 13 (2010) 1317-1320
3. B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, I. Gryca, **I. Nawrot**
"Rhenium(V) oxocomplexes incorporating 2-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*pentylphenolate ligand: X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations", Structural Chemistry, August 2011, 22 (2011) 765-774
4. B. Machura, A. Świtlicka, **I. Nawrot**, J. Mroziński, R. Kruszynski
"Novel copper complexes based on the thiocyanate bridge – Synthesis, X-ray studies and magnetic properties", Polyhedron, 30, (2011) 832-840
5. B. Machura, J.G. Małecki, A. Świtlicka, **I. Nawrot**, R. Kruszynski
"Copper(II) complexes of bis(pyrazol-1-yl)methane – Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations", Polyhedron, 30 (2011) 864-872
6. B. Machura, M. Wolff, J. Palion, A. Świtlicka, **I. Nawrot**, K. Michalik
"Cu(II), Ni(II), and Hg(II) thiocyanate complexes incorporating 4,5-diazafluoren-9-one: synthesis, spectroscopic characterization, X-ray studies, and magnetic properties", Structural Chemistry, Volume 22 (2011) 1053-1064
7. B. Machura, **I. Nawrot**, K. Michalik
"Novel thiocyanate complexes of cadmium(II) - synthesis, spectroscopic characterisation, X-Ray studies and DFT calculations", Polyhedron, 30 (2011) 2619-2626
8. B. Machura, **I. Nawrot**, K. Michalik, Z. Drzazga
"Experimental and computational investigations of cadmium(II) complexes incorporating 2-benzoylpyridine", Polyhedron, 30 (2011) 2294-2302
9. B. Machura, A. Świtlicka, **I. Nawrot**, J. Mroziński, K. Michalik
"Cu(II), Cd(II) and Ni(II) azide complexes incorporating bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane—synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray studies and magnetic properties", Polyhedron, 30 (2011) 2815-2823
10. B. Machura, **I. Nawrot**, K. Michalik
„Synthesis, spectroscopic characterization and X-ray studies of two novel double open cubane-like cadmium(II) complexes", Polyhedron, 31(2012) 548–557
11. B. Machura, **I. Nawrot**, R. Kruszyński
Syntheses, structures, thermal and luminescent properties of cadmium(II) complexes based on quinazoline and phthalazine, Polyhedron, 54 (2013) 272-284

12. B.Machura, **I.Nawrot**, R. Kruszyński

“Synthesis, structure and luminescence properties of cadmium(II) complexes with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine”, Journal of Luminescence, 146 (2014) 64-75

13. **I.Nawrot**, B.Machura, R. Kruszyński

“Thiocyanate cadmium(II) complexes of 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine – Synthesis, structure and luminescence properties” Journal of Luminescence ,146 (2014) 240-254

14. **I. Nawrot**, B. Machura, R. Kruszynski

“Coordination assemblies of Cd^{II} with 2,2':6',2''-terpyridine (terpy), 2,3,5,6-tetra-(2-pyridyl)pyrazine (tppz) and pseudohalide ions – structural diversification and luminescence properties” CrystEngComm, 17 (2015) 830-845

15. A. Świtlicka-Olszewska , T.Klemens , **I.Nawrot**, B.Machura , R.Kruszynski

“Novel Re(I) tricarbonyl coordination compound of 5-amino-1,10-phenanthroline – Synthesis, structural, photophysical and computational studies”, Journal of Luminescence, 171 (2016) 166–175

b) UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

1.2-7.06.2013 XXIV. INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION AND BIOINORGANIC CHEMISTRY, Smolenice, Słowacja, prezentacja ustna: “Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of novel cadmium(II) complexes of 2,3,5,6-tetra(2'-pyridyl)pyrazine and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine”

2. 3-7.12-2012 International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, prezentacja ustna: “Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of selected cadmium (II) complexes of quinazoline and phthalazine”

3.12.2012 I Ogólnopolska Konferencja dla studentów i Doktorantów: "Pomiędzy Naukami- Zjazd Fizyków i Chemików", prezentacja posteru: "Synthesis, crystal structures and luminescent properties of cadmium(II) complexes of phthalazine"

24-25.06.2010 52. Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu. Prezentacja dwóch posterów,

a. I. Nawrot, B. Machura, A. Świtlicka , R.Kruszyński

“SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURE OF $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ”

b. I. Nawrot, B. Machura, A. Świtlicka, J.Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz
„SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, MAGNETIC PROPERTIES AND SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF HETEROBIMETALLIC COORDINATION POLYMER $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]\text{n}$ ”

30.06-1.07.2011 53. Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu. Prezentacja dwóch posterów

a. I. Nawrot, B. Machura , M. Wolff K. Michalik

“NOVEL THIOCYANATE COMPLEXES OF CADMIUM(II) - SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION AND X-RAY STUDIES”

b. I. Nawrot, B. Machura, K. Michalik, Z. Drzazga